

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. ЧАСТЬ 1. МАТРИЧНЫЕ НЕСПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ

А.А.Пупышев, Д.А.Данилова
Уральский государственный технический университет-УПИ
620002, Екатеринбург, Мира, 19
e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 22 марта 2001 г.

Предложена равновесная термодинамическая модель термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Обсуждены ее основные допущения. Проведено теоретическое изучение матричных неспектральных влияний при различных способах наблюдения эмиссии спектральных линий. Показано, что модель удовлетворительно количественно описывает экспериментально наблюдаемые изменения интенсивности спектральных линий различных аналитов и показателя «жесткости» плазмы в зависимости от концентрации и потенциала ионизации разнообразных матричных элементов, эффективности подачи пробы, мощности плазмы. Сделан вывод о перспективности дальнейшей проработки и опробования модели при исследовании термохимических процессов в индуктивно связанной плазме. Отмеченные отдельные расхождения с экспериментальными данными по определению концентрации атомов и ионов в плазме разряда нуждаются в дальнейшем изучении.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета-УПИ.
Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.
Автор более 210 печатных работ.

Данилова Дарья Анатольевна - аспирант кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета-УПИ.
Область научных интересов: термохимические процессы в индуктивно связанной плазме.
Автор 4 опубликованных работ.

1. Введение

Плазма индуктивно связанного разряда широко применяется как источник возбуждения спектров в методе атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP-AES, ICP-OES, ИСП-АЭС) и эффективный источник ионов в методе масс-спектрометрии (ICP-MS, ИСП-МС). К настоящему времени опубликовано достаточно много экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению физических и химических процессов в данном спектральном источнике, а также оценке его различных аналитических возможностей.

Чрезвычайно важной аналитической особенностью и одним из преимуществ индуктивно связанной плазмы (ICP, ИСП), по сравнению с другими

ми источниками возбуждения спектров, в первые годы становления метода ИСП-АЭС считали практическое отсутствие или слабо выраженные влияния матричных элементов на интенсивность спектральных линий определяемых элементов [1]. Это свойство ИСП подчеркивается в первом [2] и втором [3] изданиях наиболее популярного руководства по спектроскометрическому анализу с ИСП. Исходя из подобного качества ИСП, авторы [1] делают вывод об отсутствии локально-термодинамического равновесия (ЛТР) в рабочей аналитической зоне плазмы.

Однако уже и в те годы отмечалось, что присутствие в анализируемых растворах высоких концентраций легкоионизируемых элементов

приводит к некоторому изменению (обычно – подавлению) аналитического сигнала в ИСП и возращанию фона. Но эффект матричного влияния в этих случаях проявлялся значительно слабее, чем в других источниках возбуждения спектра [1-3]. Сейчас, по истечении практически 30 лет быстрого развития метода ИСП-АЭС, опубликовано большое число работ, из анализа которых видно, что матричные помехи при наблюдении спектров эмиссии в ИСП наблюдаются часто и их нельзя целиком игнорировать, как это предполагалось на начальных этапах становления метода.

Сводка некоторых опубликованных характерных количественных данных по матричным влия-

ниям приведена в табл. 1. Данные сгруппированы нами по году публикации, концентрации $c(Mt)$ и первому ионизационному потенциалу $E(Mt)$ матричного элемента, первому потенциалу ионизации $E(An)$ и аналитической линии (атомная - I, ионная - II) определяемого элемента, а также типу используемого распылителя. За степень влияния $\gamma(An)_{Mt}$ матричного элемента (матричный эффект) на аналитический сигнал определяемого элемента An принимали соотношение интенсивностей спектральной линии аналита в присутствии (нижний индекс - Mt) и в отсутствие (H_2O) матричных элементов: $\gamma(An)_{Mt} = I(An X)_{Mt} / I(An X)_{H_2O}$ где $X = I$ или II для атомной или ионной линии соответственно.

Таблица 1

Степень влияния $\gamma(An)_{Mt}$ матричных элементов Mt на аналитический сигнал определяемых элементов An ($E(Mt)$ и $E(An)$ – потенциалы ионизации матричного и определяемого элементов; $c(Mt)$ – концентрация матричного элемента, H – высота наблюдения плазмы над индуктором).

Распылитель	Mt	$E(Mt)$, эВ [4]	$c(Mt)$, М	An	$E(An)$, эВ [4]	Линия An	Вид	H, мм	$\gamma(An)_{Mt}$, %	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Пневматический	Na	5,138	0,12	Cr	6,764	II	Рад.		0,90	5
			0,22	Ca	6,111	II			0,90	
Пневматический	V Co	6,74 7,86	0,03	W	7,98	I	Рад.		5,88	6
			0,03	Sm	5,6	I			1,45	
Пневматический	K	4,339	0,14	Ba	5,210	I	Рад.		1,65	7
				Li	5,390	I			1,6	
				Zn	9,391	I			0,95	
Пневматический	K Al P	4,339 5,984 10,48	0,026	Ca	6,111	II	Рад.		1	8
			0,037						0,9	
			0,03						1	
Пневматический	Na	5,138	0,20	Eu	5,64	II	Рад.		0,3	9
				Fe	7,87	I			2,5	
						II			1,5	
Пневматический	K	4,339	0,08	Cr	6,764	I	Рад.	14	0,96	10
								22	1,05	
				La	5,61	II		14	1,15	
								22	0,86	
				Y	6,51	II		14	1,15	
								22	0,86	
				Co	7,86	II		14	1,14	
								22	0,90	
Пневматический	K	4,339	0,03	Cu	7,724	I	Рад.		0,95	11
	Na	5,138	0,03			I			0,94	
	Ca	6,111	0,03			I			0,94	
	Mg	7,644	0,03			I			0,94	
	K	4,339	0,03	Cd	8,991	II			0,96	
	Na	5,138	0,03			II			0,93	
	Ca	6,111	0,03			II			0,88	
	Mg	7,644	0,03			II			0,92	
	K	4,339	0,3			II			0,90	
	Na	5,138	0,3			II			0,85	
	Ca	6,111	0,3			II			0,70	
	Mg	7,644	0,3			II			0,80	
Ультразвуковой	Na	5,138	0,025	Ca	6,111	II	Рад.		0,90	12

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Пневматический	K	4,339	0,15	Ba	5,210	I	Рад.	4	1,18	13
				Y	6,51	I			1,05	
				Zr	6,84	I			1,05	
				Ru	7,364	I			1,05	
				Ir	9	I			1,05	
				Zn	9,391	II			1,01	
				Ba	5,210	II			0,96	
				Y	6,51	II			0,96	
				Zr	6,84	II			0,96	
]								
Пневматический	Na	5,138	0,1	K	4,339	I	Рад.	5	3,0	14
				Li	5,390	I			3,4	
				Ca	6,111	II			1,3	
				V	6,74	II			1,5	
				K	4,339	I	Рад.	20	1,15	
				Li	5,390	I			1,40	
				Ca	6,111	II			0,85	
				V	6,74	II			0,90	
Пневматический	K	4,339	0,05	Ca	6,111	I	Рад.	14	1,15	15
	Na	5,138							1,21	
	Ba	5,210							1,14	
	Ni	7,633							0,87	
	Fe	7,87							0,46	
	K	4,339		Zn	9,391	I		12	1,06	
	Na	5,138							1,07	
	Ba	5,210							0,97	
	Ca	6,111							0,94	
	Ni	7,633							1,0	
	Fe	7,87							0,87	
	K	4,339		Ca	6,111	II		14	1,15	
	Na	5,138							1,09	
	Ba	5,210							1,02	
	Ni	7,633							1,11	
	Fe	7,87							0,85	
	K	4,339		Zn	9,391	II			1,14	
	Na	5,138							1,12	
	Ba	5,210							1,05	
	Ca	6,111							0,99	
	Ni	7,633							1,05	
	Fe	7,87							0,91	
Пневматический	Cs	3,893	0,01	Ca	6,111	I	Рад.*		2,11	16
	Ba	5,210							2,36	
	Li	5,390							2,11	
	Al	5,984							1,26	
	Tl	6,106							1,77	
	Ag	7,574							1,64	
	Mg	7,644							1,71	
	Zn	9,391							1,2	
	Cs	3,893				II			0,91	
	Ba	5,210							0,81	
	Li	5,390							0,91	
	Al	5,984							0,85	

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	П Ag Mg Zn	6,106 7,574 7,644 9,391							0,91 0,91 0,91 0,93	
Сетчатый	Ca	6,111	0,015	Al Si Pb Mn Mg Fe	5,984 8,149 7,415 7,432 7,644 7,87	I I II II II II	Акс.		1,01 1,015 0,98 0,99 0,995 0,99	17
Поперечно- поточковый	Na	5,138	0,43	13 An	5,21 – 9,39	II	Акс. Рад.		0,72 (жестк.) 2,05 (мягк.) 0,70 (жестк.) 0,52 (мягк.)	18
Пневмати- ческий	Na Ca Na Ca	5,138 6,111 5,138 6,111	4,35 2,5 4,35 2,5	23 An	5,39 – 9,81	I I II II	Акс.		0,52 – 1,25 0,59 – 1,54 1,10 – 1,20 0,98 – 1,4	19
Ультразву- ковой	Na Ca Na Ca	5,138 6,111 5,138 6,111	4,35 2,5 4,35 2,5			I I II II			0,44 – 2,50 0,40 – 5,00 0,83 – 1,70 0,47 – 2,85	
Пневмати- ческий	(K + + Na + + Ca + + Mn + + Mg + + Fe + + P)	4,339 5,138 6,111 7,432 7,644 7,87 10,48	0,01 0,001 0,005 0,0003 0,003 0,0004 0,002	Cu Cd Se As Cr Pb Ni Co	7,724 8,991 9,75 9,81 6,764 7,415 7,633 7,86	I I I I II II II II	Акс.		0,92 0,92 0,97 0,94 0,90 0,86 0,86 0,83	20

Примечания: Акс., Рад. – аксиальный и радиальный способы наблюдения плазмы соответственно;

* – радиальное наблюдение с преобразованиями Абея; жестк., мягк. – «жесткий» и «мягкий» режимы плазмы.

На основании рассмотрения литературных экспериментальных данных, частично представленных в табл. 1, можно сделать следующие выводы.

1. Практически каждый элемент Периодической таблицы может оказывать заметное влияние на интенсивность спектральных линий другого элемента в ИСП [5-24]. Степень влияния $\gamma(A\lambda)_{\text{м}}$ матричных элементов зависит от их потенциалов ионизации [16] и концентрации [11, 16, 21, 22] в плазме разряда, а также от операционных условий анализа [7, 18, 22-24].

2. Наиболее сильные матричные влияния в методе ИСП-АЭС оказывают легкоионизируемые элементы при их концентрации в анализируемом растворе выше 0,01 М [16]. Матричные элементы с высокими первыми потенциалами ионизации могут оказывать заметное влияние на эмиссию аналита, если присутствуют в ИСП в достаточно высоких концентрациях (выше 0,1 М) [13, 16].

3. В случае использования ультразвуковых распылителей матричные эффекты в методе

ИСП-АЭС проявляются сильнее, чем в случае пневматических распылителей (табл. 1) [19], что обусловлено различием в эффективности распыления в 3-10 раз и соответственно разным содержанием матричных элементов в аналитической зоне ИСП [12].

4. Наибольшие матричные влияния наблюдаются для аналитов, имеющих более низкий первый потенциал ионизации (табл. 1) [7, 13, 16].

5. Матричные влияния для атомных линий аналитов проявляются сильнее, чем для ионных линий [16]. Отмечена большая восприимчивость к влиянию атомных линий аналита с высокими потенциалами возбуждения [19, 25].

6. Матричные помехи выше при аксиальном способе наблюдения плазмы, чем при радиальном [18].

7. Многими авторами отмечено заметное влияние на величину матричного эффекта мощности плазмы [7, 19, 24]. Так, например, в работе [19] наблюдали при использовании пневматического и ультразвукового распылителей уменьшение

влияния матричных элементов (Na, Ca) с ростом мощности плазмы для большого круга аналитов (23 элемента) с различными потенциалами ионизации (от 5.39 до 9.81 эВ), представленных атомыми и ионными линиями с разными потенциалами возбуждения (от 1.85 до 8.86 эВ).

8. Характер проявления матричных влияний в зависимости от свойств матричного элемента, аналита и его спектральных линий свидетельствует о том, что основным типом влияний являются ионизационные помехи. Однако в ряде работ [16, 26] указывается на возможность проявления в ИСП помех, связанных с образованием аналитом термоустойчивых соединений (совместное присутствие Ca и Al, Ca и PO_4^{3-}).

9. Наблюдаемая степень изменения аналитического сигнала определяемых элементов значительно отличается в разных публикациях даже при близких концентрациях одного и того же матричного элемента (табл. 1). По-видимому, значение $\gamma(\text{An})_{\text{м}}$ в сильной мере зависит также от конструкции прибора и условий экспериментов: типа распылителя и эффективности распылительной системы [19], зоны отбора излучения [6, 10, 14, 15, 24, 27, 28], типа используемого спектрометра [14] и др.

10. Матричный эффект при содержании суммы мешающих элементов не является суммой эффектов от отдельных элементов [11, 20]

Необходимо констатировать, что, несмотря на стремительное развитие и усовершенствование спектрометров и технологий, используемых в методе ИСП-АЭС, в изучении физических и химических процессов, происходящих в ИСП, не наблюдается значительного прогресса. Подтверждением этому является постоянное появление новых экспериментальных и обзорных работ по изучению матричных влияний в методе ИСП-АЭС [29]. Это же в полной мере относится и к изучению механизмов матричных эффектов.

Основной причиной матричных влияний называется изменение локальной плотности электронов, что может привести к смещению ионизационного равновесия в плазме [16, 30]. В качестве другой возможной причины предполагают изменение электропроводности плазмы, которое обуславливает перемены в процессах получения плазмой энергии из радиочастотного поля и скорости амбиполярной диффузии [16]. Иногда считается, что присутствие матричных элементов вызывает различия в эффективности столкновительного возбуждения и вариации скорости диффузии элементов из центральной зоны [16].

Таким образом, в методе ИСП-АЭС наблюдаются значимые матричные помехи (табл. 1), причина

которых зачастую не поддается простому объяснению. Большую помощь в изучении термохимических процессов в ИСП, в том числе для понимания, описания и прогнозирования матричных влияний в методе ИСП-АЭС, могло бы оказать, по нашему мнению, теоретическое моделирование процессов в плазме. При этом теоретические модели должны быть не только достаточно простыми для понимания и применения, но также высокоинформативными, надежными и наглядными.

Однако в обычной аргоновой ИСП отмечается различие температур разных частиц, свидетельствующее о нарушении ЛТР. Подобное наличие неравновесных явлений очень сильно затрудняет теоретическое описание процессов в ИСП. Разрабатываемые неравновесные модели достаточно сложны, направлены на описание преимущественно физических характеристик разряда [31-37] и позволяют получать мало практических результатов для аналитических целей.

Но, по мнению многих авторов [31, 32, 38-43], отклонения от условий ЛТР в аналитической зоне ИСП не слишком значительны. Согласно результатам измерений [40-43] степень отклонения от ЛТР, определенная по температуре и концентрации электронов, обычно составляет 10-20%. Отмечается, что отклонения от ЛТР получаются более значительными при увеличении скорости центрального пробоподающего потока аргона (до 1.5 л/мин) и снижении радиочастотной мощности (до 0.8 кВт) [42]. Однако данные операционные параметры сравнительно редко используются в методе ИСП-АЭС. Кроме того, наличие термохимических влияний обычно свидетельствует именно о проявлении локального термодинамического равновесия в аналитической зоне спектрального источника [44]. Следовательно, приняв условие ЛТР и используя некоторые усредненные характеристики плазмы (особенно – температуру плазмы), можно достаточно просто описывать термохимические процессы атомизации, ионизации атомов и возбуждения спектральных линий. Это необходимо для быстрого изучения, понимания и объяснения термохимических процессов, проявляемых в методе ИСП-АЭС, прогнозирования оптимальных основных методических условий анализа и эффективного обучения аналитиков.

Чаше всего при разработке таких равновесных моделей многокомпонентную систему ИСП сводят к простейшей бинарной системе, содержащей плазмообразующий газ и аналит. Для данной системы задают температуру и концентрацию электронов, исходя из некоторых оценок или экспериментальных измерений. В расчетах ог-

раничиваются только атомами и атомными ионами [12, 39, 45-47]. Это существенно ограничивает ценность полученных результатов.

Опубликованы отдельные примеры создания квазиравновесных моделей, учитывающих все многообразие индивидуальных веществ, реально возможных в существовании в многокомпонентной ИСП [34, 48, 49]. Расчет полного состава таких систем в экстремуме термодинамического потенциала (максимизация энтропии или минимизация энергии Гиббса термодинамической системы) при учете большинства потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ позволяет также определять и концентрацию электронов в ИСП. Такой способ изучения поведения многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем на основе анализа результатов расчета их полного равновесного состава называют методом термодинамического моделирования [50]. Метод позволяет осуществлять расчеты без выяснения того, каким путем достигнуто состояние равновесия, без знания механизмов его образования и констант равновесия соответствующих реакций. Однако недостаточное обоснование ранее разработанных в приложении к ИСП подобных моделей, очень узкий круг рассматриваемых в них термодинамических систем (видов аналитов, матриц, сопутствующих компонентов и плазмообразующего газа, расходов газа и аэрозоля) и, главное, отсутствие надежного количественного сопоставления с экспериментальными результатами не позволяли до сих пор говорить об успехах данного, по нашему мнению – перспективного, направления.

Для расчета равновесного состава многокомпонентных высокотемпературных гетерогенных систем, какими по существу являются спектральные источники атомизации, ионизации и возбуждения спектров, необходимо задать две термодинамические характеристики (например, давление и температуру или давление и энтальпию), исходное содержание химических элементов в системе и термодинамические характеристики всех потенциально возможных в равновесии продуктов реакций. Основной сложностью применения равновесного термодинамического моделирования к реальным спектральным источникам является создание равновесной модели, достаточно достоверно описывающей термохимические процессы в обычно неравновесном источнике.

Целью данной работы было изучение возможности создания равновесной термодинамической модели термохимических процессов для метода ИСП-АЭС, пригодной для решения широко-

го круга практических аналитических задач, и проверка работоспособности этой модели при описании матричных неспектральных помех как наиболее характерных и широко изучаемых показателей термохимических процессов в плазме разряда.

2. Термодинамическая модель и основные допущения

За основу нами была принята квазиравновесная термодинамическая модель термохимических процессов в ИСП, позволяющая рассчитывать полный химический состав плазмы, попадающей в интерфейс масс-спектрометра с ИСП [30, 51, 52]. Согласно модели в центральном канале плазмы создаются условия, близкие к состоянию локально-термодинамического равновесия, а химический состав модельной системы определяется исходным составом этой зоны.

Модель учитывает самый различный исходный качественный и количественный состав термодинамических систем, реализуемых в ИСП (любые типы и расходы рабочего газа, растворителя, матрицы, аналитов и сопутствующих элементов). Правильность разработанной модели подтверждена сопоставлением расчетных и экспериментальных данных по концентрации электронов, влиянию матричных элементов с различными потенциалами ионизации и пределам обнаружения микропримесей в методе масс-спектрометрии с аргонной [30, 51, 52] и гелиевой [53] плазмой.

Использование вышеуказанных модельных представлений в методе ИСП-МС позволяет: определять степень однократной и двукратной ионизации атомов элементов при любом составе плазмы; объяснять и прогнозировать матричные ионизационные влияния; оценивать чувствительность измерений различных элементов; изучать и прогнозировать влияние температуры разряда и молярного соотношения растворитель/рабочий газ на аналитический сигнал ионов элементов; подбирать элементы для внутреннего стандарта; оценивать возможность применения для аналитических определений отрицательных ионов; повышать точность полуколичественных масс-спектрометрических определений и др. [30, 51-54].

При разработке термодинамической модели термохимических процессов для метода ИСП-АЭС были приняты следующие основные исходные допущения:

1. Рассматривается центральная (аналитическая) зона на оси разряда, в которую вводится аэрозоль анализируемой пробы и из которой регистрируется основной поток излучения.

2. Аналитическая зона находится в состоянии ЛТР.

3. Компоненты системы равномерно распределены по объему аналитической зоны.

4. Разряд ИСП реализуется при атмосферном давлении.

5. Испарение аэрозоля пробы в аналитической зоне ИСП является полным.

6. Компоненты пробы в факеле ИСП могут частично диффундировать из зоны пробоподающего потока аэрозоля в зоны промежуточного и плазмообразующих потоков газа.

7. Введение матричного элемента не изменяет существенно температуру ИСП.

8. Степень двукратной ионизации атомов значима для элементов с самыми низкими вторыми

потенциалов ионизации атомов [54] (щелочноземельные и редкоземельные элементы).

9. Исходный состав термодинамической системы численно равен скорости введения всех составляющих плазмы (г/мин или моль/мин).

Полный равновесный состав модельных термодинамических систем определяли с использованием программы расчета многокомпонентного высокотемпературного гетерогенного равновесия «АСТРА» (максимизация энтропии термодинамической системы), банка термодинамических данных ИВТАНТЕРМО [50], а также термодинамических свойств двухзарядных ионов, установленных в [54]. Учитываемые в расчетах равновесия газообразные нейтральные и заряженные частицы приведены в табл.2.

Таблица 2

Газообразные компоненты, учитываемые при термодинамическом моделировании

Незаряженные	Заряженные
Ag, AgO	Ag ⁺
Al, Al ₂ , AlO, AlO ₂ , Al ₂ O, Al ₂ O ₂ , Al ₂ O ₃ , AlH, AlH ₂ , AlH ₃ , AlOH, HAlO ₂ , Al(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , AlN	Al ⁺ , AlO ⁺ , AlO ²⁺ , AlO ⁻ , AlO ₂ ⁻
Ar	Ar ⁺
Ba, BaO, BaOH, Ba(OH) ₂ , Ba ₂ , BaH, BaCl, BaCl ₂ , BaOHCl	Ba ⁺ , Ba ²⁺ , BaO ⁺ , BOH ⁺ , BaCl ⁺
Ca, CaO, CaH, Ca ₂ , CaOH, Ca(OH) ₂ , CaCl, CaCl ₂	Ca ⁺ , Ca ²⁺ , CaO ⁺ , CaOH ⁺ , CaCl ⁺
Cl, Cl ₂ , ClO, ClO ₂ , Cl ₂ O, HCl, HOCl	Cl ⁺ , Cl ⁻
Cs, Cs ₂ , CsO, Cs ₂ O, Cs ₂ O ₂ , CsH, CsOH, (CsOH) ₂ , CsN, CsON, CSNO ₂ , CsNO ₃	Cs ⁺ , Cs ₂ O ⁺
H, H ₂	H ⁺ , H ⁻ , H ₂ ⁺ , H ₃ ⁺
K, KO, K ₂ O, K ₂ O ₂ , KH, K ₂ , KOH, (KOH) ₂ , KCl, KCl ₂ , LiK, LiKCl ₂	K ⁺ , K ₂ ⁺ , K ₂ O ⁺
Li, Li ₂ , Li ₃ , LiO, Li ₂ O, Li ₂ O ₂ , LiH, LiOH, (LiOH) ₂ , LiCl, Li ₂ Cl ₂ , Li ₃ Cl ₃ , LiOCl	Li ⁺ , Li ₂ ⁺ , Li ₃ ⁺ , Li ₂ O ⁺
Mg, MgO, MgH, MgOH, Mg(OH) ₂ , Mg ₂ , MgCl, MgCl ₂ , MgOHCl	Mg ⁺ , Mg ²⁺
N, N ₂ , NO, N ₃ , N ₂ O, NO ₂ , N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅ , NH, NH ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₂ , N ₂ H ₄ , HN ₃ , HNO, HNO ₂ , HNO ₃ , NH ₃ O, N ₂ H ₂ O ₂	N ⁺ , N ₂ ⁺ , NO ⁺ , NO ⁻ , NO ₂ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , N ₂ O ⁺ , NH ⁺ , NH ₄ ⁺
Na, Na ₂ , NaO, Na ₂ O, Na ₂ O ₂ , NaH, NaOH, (NaOH) ₂ , NaCl, Na ₂ Cl ₂ , Na ₃ Cl ₃	Na ⁺ , Na ₂ O ⁺
O, O ₂ , O ₃ , OH, HO ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂	O ⁺ , O ⁻ , O ₂ ⁺ , O ₂ ⁻ , H ₃ O ⁺ , OH ⁻ , OH ⁺ , HO ₂ ⁻ , H ₂ O ⁺
Ti, TiO, Ti ₂ O, TiOH, TiH	Ti ⁺
Zn, ZnO, Zn ₂ O, ZnH, ZnCl, ZnCl ₂	Zn ⁺

Расходы распыляющего, промежуточного и плазмообразующих потоков аргона, а также скорость ввода пробы в распылительную систему и эффективность последней в расчетах задавали согласно экспериментальным условиям. При от-

сутствии экспериментальных определений или оценок эффективности подачи аэрозоля в ИСП для пневматического и ультразвукового распылителей принимали 2 % и 10 % соответственно. Эффективность десольватации аэрозоля при ис-

пользовании ультразвукового распылителя с десольвататором принимали 80 %. Условие частичного проникновения компонентов аэрозоля анализируемой пробы в промежуточный и плазмообразующий потоки газа моделировали изменением степени смешения различных потоков газа с аэрозолем пробы (изменение молярного соотношения вода/аргон). Концентрации матричных элементов в анализируемых растворах задавали согласно экспериментальным данным. Концентрацию аналита в анализируемом водном растворе задавали на уровне 10^{-7} – 10^{-8} г/мл. Примеси в аргоне и в воде в данных расчетах не учитывали.

Расчет интенсивности атомных и ионных линий проводили по известной формуле [1]:

$$I_{M,\lambda} = \frac{h \cdot \nu \cdot (Ag)_{\lambda}}{Z^i(T)} \cdot N(M^i) \cdot \exp\left\{-\frac{E_{\lambda}}{k \cdot T}\right\}, \quad (1)$$

где $I_{M,\lambda}$ – интенсивность спектральной линии элемента М с длиной волны λ ; E_{λ} – потенциал возбуждения данной линии; ν – частота спектральной линии; $(Ag)_{\lambda}$ – произведение вероятности перехода и статистического веса возбужденного уровня; $N(M^i)$ – концентрация атомов ($i = 0$) или ионов ($i = +1$ и $i = +2$); $Z(T)$ – суммы по состояниям атомов (ионов) при температуре T , рассчитанные по аппроксимационным полиномам, приведенным для атомов и однозарядных ионов в [55, 56]; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана.

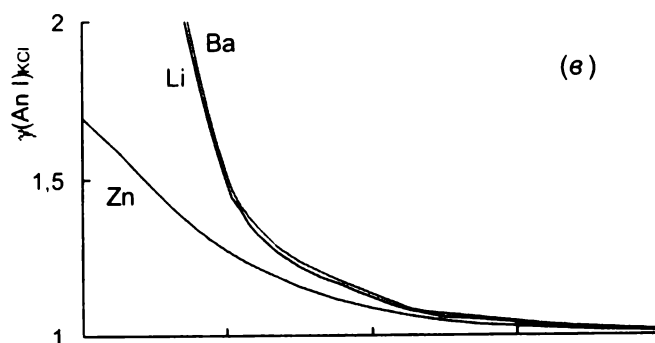
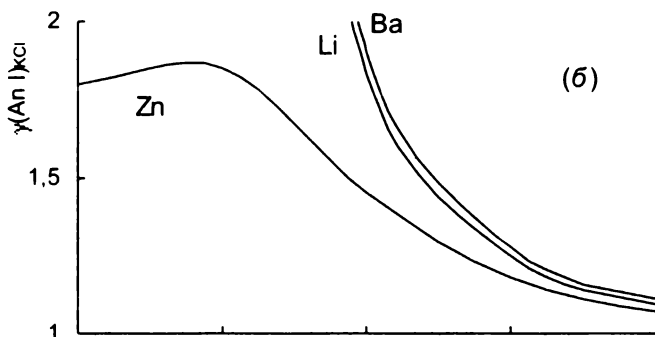
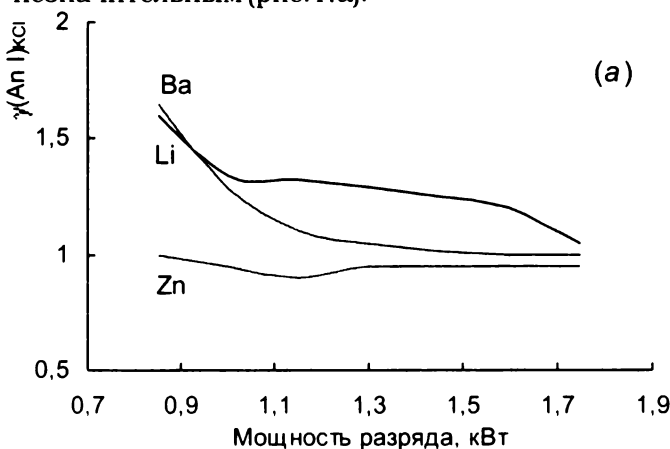
3. Результаты и их обсуждение

3.1. Радиальное наблюдение плазмы без разрешения отдельных зон излучения

В работе [7] экспериментально подробно изучено влияние 10 мг/мл KCl на интенсивность атомных линий элементов с различными потенциалами ионизации: Li I 670.88 нм (потенциал ионизации элемента 5.32 эВ, потенциал возбуждения спектральной линии 1.85 эВ [4]), Ba I 553.55 нм (5.21 эВ и 2.24 эВ) и Zn I 213.86 нм (9.39 эВ и 5.80 эВ). Использовали внешний поток аргона 19 л/мин, распыляющий поток аргона 1.3 л/мин и скорость подачи раствора перистальтическим насосом в пневматический поперечнопотоковый распылитель 2.1 мл/мин. Эффективность всей распылительной системы при двухпроходной распылительной камере Скотта составляла около 3.5 %. Все анализируемые растворы (с матричным элементом или без него) содержали 0.05 М HCl. Авторы применяли радиальный способ наблюдения интенсивности аналитических линий на высоте 13–17 мм над индуктором. Измерения проводили без последующего радиального разрешения излучения от различных зон плазмы. Та-

ким образом, полученный сигнал интегрирует излучение из разных температурных зон плазмы вдоль линии зрения по диаметру факела ИСП. Наибольший матричный эффект для указанных атомных линий отмечен при высоте наблюдения 17 мм.

Согласно экспериментальным данным при малой мощности разряда (0.85 кВт) в присутствии хлорида калия наблюдается значительное увеличение интенсивности спектральных линий Ba I и Li I [$\gamma(\text{An I})_{\text{KCl}} = 1.6$ – 1.7] (рис. 1.а). При этом величина матричного эффекта для линии Zn I практически не значима. Увеличение радиочастотной мощности, вкладываемой в плазму, до 1.1–1.2 кВт и более приводит к существенному снижению матричного эффекта для Ba I и Li I, в то время как для линии Zn I изменение интенсивности от присутствия KCl остается по-прежнему незначительным (рис. 1.а).



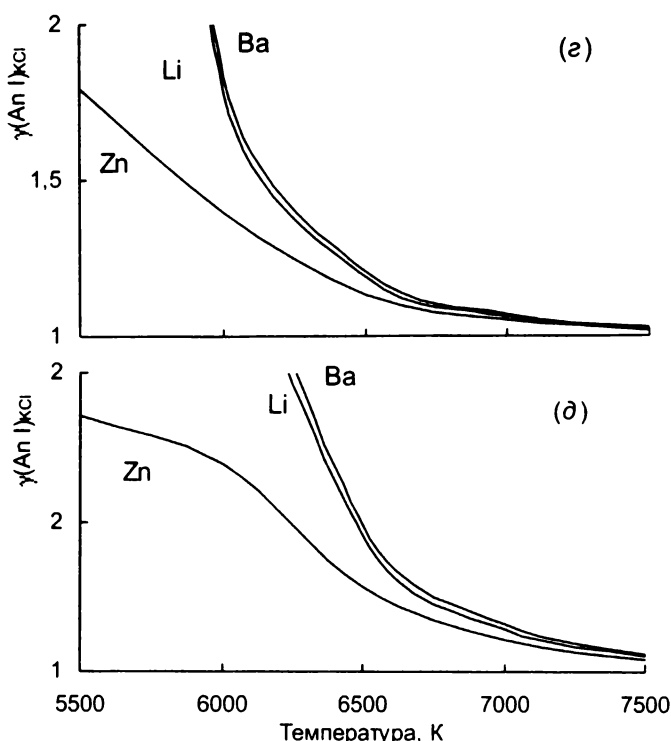


Рис.1. Матричное влияние 10 мг/мл KCl на интенсивность спектральных линий Ba I 553.55 нм, Li I 670.88 нм, Zn I 213.86 нм [$\gamma(\text{An I})_{\text{KCl}} = I(\text{An I})_{\text{KCl}} / I(\text{An I})_{\text{KCl}}$] в индуктивно связанной плазме в зависимости: а - от мощности разряда (экспериментальные данные [7]) и б-д - температуры плазмы (наши расчеты). Расчетная степень смешения потоков аргона 0 % (б, г, д) и 50 % (в); степень испарения аэрозоля, %: 100 (б и в); 50 (д); 20 (г)

Экспериментально определенная методом двух линий Zn I эффективная температура раз-

ряда составила 5850 К при радиочастотной мощности 1.15 кВт и 6600 К при 1.65 кВт [7].

Для термодинамического моделирования мы рассмотрели систему $\text{Ar} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{KCl} - \text{An}$ со следующими исходными содержаниями компонентов, численно равными скорости их подачи в ИСП [7]: $\text{H}_2\text{O} - 0.0735$ мл/мин, $\text{KCl} - 0.000735$ г/мин, $\text{HCl} - 0.000105$ г/мин, аналит - $5 \cdot 10^{-8}$ г/мин. В расчетах рассмотрено две степени смешения пробподающего потока аэрозоля с плазмообразующим газом: 0 %, что соответствует скорости подачи пробподающего потока аргона 2.321 г/мин (1.3 л/мин), и 50 % - 18.12 г/мин $[(1.3 + 19.0)/2 = 10.8$ л/мин]. Увеличение радиочастотной мощности, вкладываемой в ИСП, обычно приводит к возрастанию температуры плазмы. Поэтому расчет был проведен в диапазоне температур 5500-10000 К с шагом 500 К.

Полученные расчетные результаты концентрации атомов и атомных ионов аналитов частично приведены в табл. 3, а матричного эффекта $\gamma(\text{An I})_{\text{KCl}}$ - на рис. 1.б и в. Расчет значений $\gamma(\text{An I})_{\text{KCl}}$ с использованием уравнения (1) приводит к следующему выражению:

$$I(\text{An X})_{\text{M}} / I(\text{An X})_{\text{H}_2\text{O}} = N(\text{M})_{\text{M}} / N(\text{M})_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

так как, учитывая принятое допущение, введение матричного элемента не изменяет температуру плазмы.

Таблица 3

Расчетные изменения концентраций атомов и ионов аналита (см^{-3}) в ИСП при степени смешения потоков аргона α в отсутствие и в присутствии 10 мг/мл KCl

α , %	Час-тица	Температура, К									
		5500		6000		6500		7000		7500	
		Без KCl	KCl	Без KCl	KCl	Без KCl	KCl	Без KCl	KCl	Без KCl	KCl
0	Ba ⁰	$1.48 \cdot 10^6$	$2.56 \cdot 10^7$	$1.94 \cdot 10^6$	$8.99 \cdot 10^6$	$2.50 \cdot 10^6$	$4.74 \cdot 10^6$	$3.17 \cdot 10^6$	$4.07 \cdot 10^6$	$3.95 \cdot 10^6$	$4.39 \cdot 10^6$
	Ba ⁺	$6.48 \cdot 10^9$	$6.63 \cdot 10^9$	$5.82 \cdot 10^9$	$6.04 \cdot 10^9$	$5.40 \cdot 10^9$	$5.40 \cdot 10^9$	$4.65 \cdot 10^9$	$4.65 \cdot 10^9$	$4.11 \cdot 10^9$	$4.17 \cdot 10^9$
	Ba ²⁺	$9.59 \cdot 10^8$	$5.81 \cdot 10^7$	$1.49 \cdot 10^9$	$3.47 \cdot 10^8$	$2.16 \cdot 10^9$	$1.22 \cdot 10^9$	$2.97 \cdot 10^9$	$2.42 \cdot 10^9$	$3.89 \cdot 10^9$	$3.80 \cdot 10^9$
	Li ⁰	$1.34 \cdot 10^8$	$2.22 \cdot 10^9$	$1.55 \cdot 10^8$	$6.88 \cdot 10^8$	$1.77 \cdot 10^8$	$3.23 \cdot 10^8$	$1.99 \cdot 10^8$	$2.49 \cdot 10^8$	$2.20 \cdot 10^8$	$2.41 \cdot 10^8$
	Li ⁺	$1.32 \cdot 10^{11}$	$1.30 \cdot 10^{11}$	$1.21 \cdot 10^{11}$	$1.20 \cdot 10^{11}$	$1.12 \cdot 10^{11}$	$1.12 \cdot 10^{11}$	$1.04 \cdot 10^{11}$	$1.04 \cdot 10^{11}$	$9.67 \cdot 10^{10}$	$9.66 \cdot 10^{10}$
	Zn ⁰	$2.96 \cdot 10^{10}$	$5.33 \cdot 10^{10}$	$2.10 \cdot 10^{10}$	$3.88 \cdot 10^{10}$	$1.49 \cdot 10^{10}$	$2.17 \cdot 10^{10}$	$1.08 \cdot 10^{10}$	$1.28 \cdot 10^{10}$	$8.04 \cdot 10^9$	$8.64 \cdot 10^9$
	Zn ⁺	$2.65 \cdot 10^{10}$	$2.82 \cdot 10^9$	$3.05 \cdot 10^{10}$	$1.26 \cdot 10^{10}$	$3.26 \cdot 10^{10}$	$2.58 \cdot 10^{10}$	$3.33 \cdot 10^{10}$	$3.13 \cdot 10^{10}$	$3.31 \cdot 10^{10}$	$3.25 \cdot 10^{10}$
50	Ba ⁰	$7.96 \cdot 10^5$	$3.12 \cdot 10^6$	$1.13 \cdot 10^6$	$1.72 \cdot 10^6$	$1.76 \cdot 10^6$	$1.76 \cdot 10^6$	$2.07 \cdot 10^6$	$2.16 \cdot 10^6$	$2.68 \cdot 10^6$	$2.72 \cdot 10^6$
	Ba ⁺	$4.48 \cdot 10^9$	$4.99 \cdot 10^9$	$4.34 \cdot 10^9$	$4.43 \cdot 10^9$	$3.92 \cdot 10^9$	$3.92 \cdot 10^9$	$3.46 \cdot 10^9$	$3.48 \cdot 10^9$	$3.04 \cdot 10^9$	$3.07 \cdot 10^9$
	Ba ²⁺	$2.00 \cdot 10^8$	$5.39 \cdot 10^7$	$2.84 \cdot 10^8$	$1.94 \cdot 10^8$	$3.84 \cdot 10^8$	$3.46 \cdot 10^8$	$5.03 \cdot 10^8$	$4.86 \cdot 10^8$	$6.36 \cdot 10^8$	$6.28 \cdot 10^8$
	Li ⁰	$1.45 \cdot 10^7$	$5.50 \cdot 10^7$	$1.83 \cdot 10^7$	$2.43 \cdot 10^7$	$2.23 \cdot 10^7$	$2.50 \cdot 10^7$	$2.63 \cdot 10^7$	$2.74 \cdot 10^7$	$3.02 \cdot 10^7$	$3.07 \cdot 10^7$
	Li ⁺	$2.00 \cdot 10^{10}$	$1.99 \cdot 10^{10}$	$1.83 \cdot 10^{10}$	$1.83 \cdot 10^{10}$	$1.69 \cdot 10^{10}$	$1.69 \cdot 10^{10}$	$1.57 \cdot 10^{10}$	$1.56 \cdot 10^{10}$	$1.46 \cdot 10^{10}$	$1.46 \cdot 10^{10}$
	Zn ⁰	$3.78 \cdot 10^9$	$6.39 \cdot 10^9$	$2.72 \cdot 10^9$	$3.46 \cdot 10^9$	$1.99 \cdot 10^9$	$2.16 \cdot 10^9$	$1.48 \cdot 10^9$	$1.53 \cdot 10^9$	$1.12 \cdot 10^9$	$1.14 \cdot 10^9$
	Zn ⁺	$4.70 \cdot 10^9$	$2.09 \cdot 10^9$	$5.05 \cdot 10^9$	$4.31 \cdot 10^9$	$5.18 \cdot 10^9$	$5.01 \cdot 10^9$	$5.18 \cdot 10^9$	$5.13 \cdot 10^9$	$5.09 \cdot 10^9$	$5.08 \cdot 10^9$

Согласно расчетным данным, при сравнительно низких температурах ИСП (5500-6500 К) в присутствии хлорида калия должно наблюдаться существенное увеличение интенсивности спектральных линий Ba I и Li I, что связано с подавлением ионизации атомов этих элементов и соответствующим увеличением концентрации их нейтральных атомов в плазме разряда в присутствии легкоионизируемого элемента калия (табл.3) Для цинка, как более трудноионизируемого элемента, введение калия при этих температурах изменяет в гораздо меньшей степени концентрацию его атомов. Расчеты также прогнозируют значительное уменьшение влияния матричного элемента с ростом температуры разряда. Так, например, при температуре выше 7000-7500 К влияние KCl даже на интенсивность Ba I и Li I практически должно отсутствовать. Подобные зависимости прослеживаются для двух рассмотренных степеней смешения потоков аргона (табл. 3; рис. 1, б и в). Прогнозируемая степень матричных влияний должна быть выше при степени смешения потоков аргона 0 %, что связано с большим изменением в этом случае концентрации электронов в плазме в присутствии легкоионизируемого элемента (рис.2).

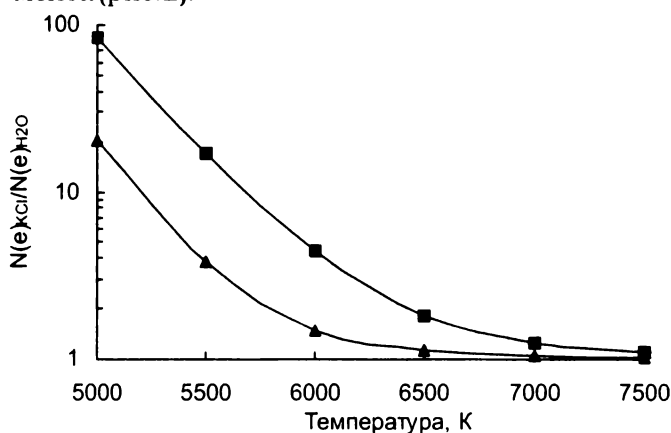


Рис.2. Расчетное соотношение концентрации электронов в плазме разряда при введении 10 мг/мл KCl и при отсутствии матричного элемента $N(e)_{KCl}/N(e)_{H_2O}$ в зависимости от температуры. Степень смешения потоков аргона: 0% (верхняя кривая) и 50% (нижняя кривая)

Наблюдаемый экспериментально и полученный по результатам расчетов одинаковый ход матричного влияния легкоионизируемого элемента объясняется следующим. Аргон (потенциал ионизации $E(Ar) = 15.755$ эВ [4]) и частицы, образующиеся из воды (H (13.595 эВ [4]), O (13.614 эВ [4]), OH (13.18 эВ [57]) и H_2O (12.614 эВ [57])), являются основными компонентами ИСП и имеют сравнительно высокие потенциалы ионизации. Поэтому при относительно низких температурах они ионизируются в незначительной степени.

Например, в указанных условиях при температуре 5500 К и степени смешения потоков аргона 0 % расчетная эффективность ионизации аргона составляет лишь $3.58 \cdot 10^{-4}$ %, H - $3.18 \cdot 10^{-3}$ %, O - $2.75 \cdot 10^{-3}$ %, OH - $2.88 \cdot 10^{-2}$ % и H_2O - 0.13 %. При степени смешения потоков аргона 50 % эти значения несколько выше и составляют $4.97 \cdot 10^{-4}$ %, $4.42 \cdot 10^{-3}$ %, $3.82 \cdot 10^{-3}$ %, $4.00 \cdot 10^{-2}$ % и 0.18 % соответственно. Поэтому электронная плотность в плазме разряда при отсутствии легкоионизируемых компонентов мала.

Введение с аэрозолем определяемых металлов, имеющих низкие потенциалы ионизации атомов, вызывает их усиленную ионизацию. Например, при температуре 5500 К расчетная степень ионизации примесных атомов Ba в рассматриваемом случае при степени смешения потоков аргона 0 % составляет 99.977 % (99.98 % при степени смешения потоков аргона 50 %), Li - 99.90 % (99.93 %). А цинк, имеющий значительно больший потенциал ионизации, чем литий и барий, ионизирован лишь на 47.24 % (55.42 %). Присутствие в пробе высоких концентраций легкоионизируемого матричного элемента существенно увеличивает электронную плотность в ИСП (рис.2), сдвигает равновесие ионизации, особенно ощутимо для атомов анализита, и приводит к возникновению матричного ионизационного эффекта.

Поскольку эффективность ионизации атомов Li в указанных условиях ИСП высока, то относительные изменения в концентрации ионов Li^+ , происходящие в присутствии калия, малы (табл.3). Барий, имеющий низкие значения первого и второго потенциалов ионизации атомов, представлен в плазме одновременно ионами Ba^+ и Ba^{2+} . Поэтому при введении калия должно происходить резкое уменьшение концентрации ионов Ba^{2+} , а для ионов Ba^+ следует ожидать даже некоторого увеличения концентрации в диапазоне температур 5500-6500 К (табл.3) и соответствующего увеличения интенсивности линий Ba II. Так как степень ионизации цинка в ИСП существенно ниже, чем Ba и Li, то прогнозируются сильные изменения концентрации его ионов Zn^+ , в то время как относительные изменения концентраций его атомов должны быть значительно ниже, чем для Ba и Li (табл.3).

Расчетные значения матричного эффекта, проявляемого на атомных линиях элементов, при температурах 5500-7000 К существенно зависят от молярного соотношения H_2O/Ar (рис. 1, б и в). С увеличением доли воды в термодинамической системе (с уменьшением степени смешения газовых потоков) значение матричного эффекта

возрастает. Это связано с большей удельной концентрацией калия в термодинамической системе при меньшем соотношении H_2O/Ag (рис. 1, б).

Однако, согласно расчетам, ориентированным на экспериментальные значения температур [7], степень матричного влияния должна наблюдаться более сильной, чем в эксперименте (рис. 1, а-в). Причинами расхождения могут быть:

- погрешности экспериментального измерения температуры, определяемой по интегральному излучению спектральных линий из различных зон плазмы;

- погрешности расчета температурных значений;

- неполное испарение аэрозоля раствора в аналитической зоне, что снижает концентрацию калия в плазме разряда и должно приводить к уменьшению матричного эффекта, т. е. сдвигу зависимостей $\gamma(An)_{KCl} = f(T)$ в сторону более низких температур.

Первая причина недоступна нам для проверки.

Вторую возможную причину можно проверить достаточно просто. В работе [7] для вычисления температуры по методу Орнштейна использовали соотношение $(Ag)_{Zn\ I\ 328.2} / (Ag)_{Zn\ I\ 307.6} = 1810$ из книги [58]. Но, согласно наиболее точным данным [59], это соотношение равно 2736. Следовательно, значение экспериментальной температуры по вероятностям перехода [59] при радиочастотной мощности 1,15 кВт составит 5540 К и 6240 К при 1,65 кВт, то есть, соответственно, даже на 300 и 350 К ниже, чем установлено в [7]. Таким образом, это не может быть причиной расхождений эксперимента и расчета по матричным влияниям.

Для проверки третьей причины расхождений мы выполнили дополнительные расчеты матричного эффекта при степени смешения потоков 0 % и эффективности испарения аэрозоля в аналитической зоне 20 и 50 % (рис. 1, г и д). Результаты расчетов показывают, что в этом случае наблюдается действительно более близкое совпадение экспериментальных и расчетных данных по матричному влиянию калия на интенсивность атомных спектральных линий Ba, Li и Zn, в сравнении со случаем 100 % эффективности испарения аэрозоля (рис. 1, б).

Таким образом, модельные представления термохимических процессов в ИСП, предложенные в данной работе, качественно описывают экспериментально наблюдаемые матричные влияния легкоионизируемых элементов на интенсивность атомных линий аналитов с различ-

ными потенциалами ионизации в ИСП при радиальном обзоре (без разрешения отдельных температурных зон излучения). Количественное совпадение этих данных ближе в том случае, если модель учитывает неполную степень испарения аэрозоля и частичное смешение потоков аргона в факеле плазмы.

3.2. Радиальное наблюдение плазмы с разрешением отдельных зон излучения

В работе [16] было изучено для ИСП с потребляемой мощностью 1,25 кВт влияние восьми матричных элементов с различными потенциалами ионизации [25] (Cs - 3,894 эВ, Ba - 5,12 эВ, Li - 5,392 эВ, Al - 5,986 эВ, Tl - 6,105 эВ, Ag - 7,576 эВ, Mg - 7,646 эВ, Zn - 9,394 эВ) на концентрацию атомов и ионов кальция в плазме разряда, а также интенсивность их спектральных линий (Ca I 422,67 нм и Ca II 396,85 нм) в некоторых температурных зонах наблюдения, разрешенных по высоте и радиусу факела (компьютерная томография): на оси плазмы и на расстоянии 1,5 мм от оси плазмы. Ценность экспериментальных результатов данной работы состоит еще и в том, что проведены одновременные измерения основных характеристик плазмы, также разрешенных по высоте и радиусу факела. Определение концентрации атомов и ионов Ca в ИСП выполнено методом лазерного насыщения флуоресценции указанных атомов и ионов, концентрации и температуры электронов – методом Томпсоновского рассеяния, газокинетической температуры – методом Рэлеевского рассеяния. Указанные методы измерений не требуют допущений об осевой симметричности ИСП или существования ЛТР в плазме разряда, а также не вносят возмущений в характеристики плазмы при их применении.

Согласно экспериментальным данным [16] максимальный эмиссионный сигнал атомов кальция наблюдался на оси разряда при высоте наблюдения над индуктором 11-12 мм, ионов кальция – также на оси разряда, но на высоте 16 мм над индуктором. При наблюдении эмиссии частиц на расстоянии 1,5 мм от оси разряда на указанных высотах интенсивность атомной спектральной линии кальция падает более чем в 10 раз, а ионной линии – примерно в 4 раза. Это свидетельствует о том, что вклад в интегральную интенсивность спектральных линий от зон, граничащих с зоной пробоподающего потока аргона незначителен. Экспериментальные параметры плазмы для указанных зон наблюдения максимальной атомной и ионной эмиссии кальция приведены в табл.4 [16].

Таблица 4

Экспериментально установленные [16] физические параметры на оси факела ИСП при различной высоте наблюдения (матричный элемент отсутствует)

Физический параметр	Высота наблюдения, мм	
	11-12	16
Концентрация электронов, см^{-3}	$8 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14}$
Электронная температура, К	4500	5400
Газо-кинетическая температура, К	4400	5400

Можно отметить, что близкие значения электронной и газокинетической температур на оси разряда при различных высотах наблюдения подтверждают выполнение ЛТР в аналитической зоне ИСП. Поэтому для последующего количе-

ственного сравнения с расчетными данными использовали экспериментальные результаты [16], полученные для осевых зон факела плазмы на высоте 11-12 мм и 16 мм над индуктором (табл. 5).

В рамках предложенной модели мы произвели расчет плотности атомов, ионов кальция и интенсивности их указанных спектральных линий в зависимости от температуры при отсутствии и в случае введения матричных элементов. Состав исходной термодинамической системы $\text{Ar} - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Mt} - \text{Ca}$ был задан согласно экспериментальным условиям [16]: скорость пробоподающего потока аргона - 1,2 л/мин; скорость подачи раствора - 1,0 мл/мин; эффективность распылительной системы (пневматический концентрический распылитель, водоохлаждаемая камера Скотта) - 1,9 %. Анализируемые растворы содержали 0,1 М азотной кислоты. 0,01 М матричных элементов и 4 мкг/мл кальция.

Таблица 5

Экспериментальные значения плотности атомов $N(\text{Ca})$, ионов $N(\text{Ca}^+)$ кальция и матричных эффектов $\gamma(\text{Ca I})_{\text{м}}$, $\gamma(\text{Ca II})_{\text{м}}$ на оси ИСП в отсутствие и в присутствии матричных элементов при двух высотах наблюдения над индуктором [16]

Матричный элемент	11-12 мм				16 мм			
	$N(\text{Ca})$, см^{-3}	$\gamma(\text{Ca I})_{\text{м}}$	$N(\text{Ca}^+)$, см^{-3}	$\gamma(\text{Ca II})_{\text{м}}$	$N(\text{Ca})$, см^{-3}	$\gamma(\text{Ca I})_{\text{м}}$	$N(\text{Ca}^+)$, см^{-3}	$\gamma(\text{Ca II})_{\text{м}}$
Отсутствует	$4,6 \cdot 10^{10}$	1,0	$2,25 \cdot 10^{11}$	1,0	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,0	$1,85 \cdot 10^{11}$	1,0
Cs	$4,7 \cdot 10^{10}$	2,11	$1,05 \cdot 10^{11}$	1,0	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,0	$1,3 \cdot 10^{11}$	0,91
Ba	$5,4 \cdot 10^{10}$	2,36	$9,0 \cdot 10^{10}$	1,0	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,0	$1,2 \cdot 10^{11}$	0,81
Li	$5,7 \cdot 10^{10}$	2,11	$9,5 \cdot 10^{10}$	1,0	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,0	$1,2 \cdot 10^{11}$	0,91
Al	$3,55 \cdot 10^{10}$	1,26	$1,15 \cdot 10^{11}$	1,0	$0,4 \cdot 10^{10}$	1,35	$1,25 \cdot 10^{11}$	0,85
П	$4,6 \cdot 10^{10}$	1,77	$1,2 \cdot 10^{11}$	1,0	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,0	$1,35 \cdot 10^{11}$	0,91
Ag	$4,6 \cdot 10^{10}$	1,64	$1,3 \cdot 10^{11}$	1,0	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,0	$1,5 \cdot 10^{11}$	0,91
Mg	$4,0 \cdot 10^{10}$	1,71	$1,3 \cdot 10^{11}$	1,0	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,0	$1,5 \cdot 10^{11}$	0,91
Zn	$3,6 \cdot 10^{10}$	1,20	$1,85 \cdot 10^{11}$	1,33	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,0	$1,8 \cdot 10^{11}$	0,92

Расчеты были выполнены только для случая нулевой степени смещения газовых потоков, так как сопоставление результатов проводили с экспериментальными данными только для осевого потока плазмы.

В табл.6 приведены рассчитанные нами для различных температур разряда плотности атомов и ионов кальция при введении и в отсутствие сопутствующих элементов. На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные зависимости матричного эффекта от потенциала ионизации матричного элемента.

Согласно экспериментальным данным (табл. 5; рис. 3, а), при высоте наблюдения 11-12 мм над индуктором (низкотемпературная зона – табл. 4) интенсивность атомной спектральной линии кальция значительно (фактор 1,2-2,36) возрастает при введении матричного элемента. Увеличе-

ние I_{CaI} приблизительно обратно пропорционально потенциалу ионизации матричного элемента. Исключение составляет только матрица алюминия, в присутствии которой повышение интенсивности линии Ca I (табл.5; рис.3, а) зарегистрировано такое же, как для матрицы цинка.

Можно было ожидать, что экспериментальные значения $\gamma(\text{Ca I})_{\text{м}}$ коррелируют с изменением (повышением) концентрации атомов Ca, найденным в этой зоне наблюдения в присутствии матричных элементов. Однако небольшое (фактор 1,02-1,24) увеличение концентрации атомов Ca зарегистрировано только для матриц Cs, Ba и Li (табл.5). Интенсивность ионной линии кальция при введении матричных элементов практически не изменяется (табл.5; рис.3, б), кроме матрицы Zn, что можно отнести явно к погрешности эксперимента. В то же время концентрация Ca^+

вполне закономерно, на первый взгляд, и достаточно сильно снижается (фактор 1.2-2.5) с уменьшением потенциала ионизации матричного элемента. Таким образом, в осевой зоне наблюдения

11-12 мм над индуктором экспериментальные данные [16] по концентрации атомов, ионов кальция и интенсивностям излучаемых ими линий явно противоречат друг другу.

Таблица 6

Рассчитанные значения плотности атомов $N(\text{Ca})$ и ионов $N(\text{Ca}^+)$ кальция для различных температур ИСП в отсутствие и в присутствии матричных элементов

Матрица	Расчетная температура, К											
	4000		4500		5000		5500		6000		6500	
	$N(\text{Ca}),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}^+),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}^+),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}^+),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}^+),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}^+),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}),$ см^{-3}	$N(\text{Ca}^+),$ см^{-3}
Нет	$1,62 \cdot 10^8$	$5,87 \cdot 10^{10}$	$5,30 \cdot 10^7$	$5,26 \cdot 10^{10}$	$3,84 \cdot 10^7$	$4,74 \cdot 10^{10}$	$4,09 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,55 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,05 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$
Cs	$6,57 \cdot 10^9$	$5,23 \cdot 10^{10}$	$6,94 \cdot 10^8$	$5,19 \cdot 10^{10}$	$1,15 \cdot 10^8$	$4,73 \cdot 10^{10}$	$5,27 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,84 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,14 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$
Ba	$6,47 \cdot 10^9$	$5,24 \cdot 10^{10}$	$6,92 \cdot 10^8$	$5,19 \cdot 10^{10}$	$1,16 \cdot 10^8$	$4,73 \cdot 10^{10}$	$5,30 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,85 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,15 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$
Li	$6,29 \cdot 10^9$	$5,26 \cdot 10^{10}$	$6,94 \cdot 10^8$	$5,19 \cdot 10^{10}$	$1,16 \cdot 10^8$	$4,73 \cdot 10^{10}$	$5,28 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,84 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,14 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$
Al	$4,26 \cdot 10^9$	$5,46 \cdot 10^{10}$	$6,33 \cdot 10^8$	$5,20 \cdot 10^{10}$	$1,14 \cdot 10^8$	$4,73 \cdot 10^{10}$	$5,26 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,83 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,14 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$
Pt	$4,88 \cdot 10^9$	$5,40 \cdot 10^{10}$	$6,57 \cdot 10^8$	$5,20 \cdot 10^{10}$	$1,14 \cdot 10^8$	$4,73 \cdot 10^{10}$	$5,26 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,83 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,14 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$
Ag	$1,16 \cdot 10^9$	$5,77 \cdot 10^{10}$	$3,39 \cdot 10^8$	$5,23 \cdot 10^{10}$	$9,83 \cdot 10^7$	$4,73 \cdot 10^{10}$	$5,16 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,82 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,14 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$
Mg	$1,89 \cdot 10^9$	$5,70 \cdot 10^{10}$	$4,75 \cdot 10^8$	$5,22 \cdot 10^{10}$	$1,08 \cdot 10^8$	$4,73 \cdot 10^{10}$	$5,22 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,83 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,14 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$
Zn	$2,53 \cdot 10^8$	$5,86 \cdot 10^{10}$	$1,01 \cdot 10^8$	$5,25 \cdot 10^{10}$	$5,68 \cdot 10^7$	$4,74 \cdot 10^{10}$	$4,64 \cdot 10^7$	$4,30 \cdot 10^{10}$	$4,73 \cdot 10^7$	$3,94 \cdot 10^{10}$	$5,12 \cdot 10^7$	$3,62 \cdot 10^{10}$

При высоте наблюдения 16 мм над индуктором (зона с большей температурой - табл. 4) концентрация атомов кальция низка и практически не зависит (табл. 5) от введения матричного элемента, кроме Al. При этом I_{CaI} также не изменяется, за исключением случая присутствия матрицы алюминия. Концентрация ионов кальция в этой зоне достаточно закономерно снижается при введении матричных элементов в соответствии с их потенциалом ионизации, но изменение I_{CaII} при этом вновь не соответствует вариациям плотности ионов кальция.

Согласно результатам расчетов (табл. 6) концентрация ионов кальция несколько снижается в присутствии матричного элемента и степень снижения увеличивается с уменьшением потенциала ионизации этого элемента и температуры плазмы в аналитической зоне. Но поскольку эффективность ионизации кальция как легкоионизируемого элемента высока, то концентрация ионов кальция существенно превышает концентрацию атомов. Поэтому одновременно с небольшим изменением концентрации Ca^+ при введении матричного элемента должна существенно увеличиваться концентрация атомов кальция и наибольший матричный эффект должен наблюдаться для линии Ca I именно при введении легкоионизируемых элементов, в то время как для линии Ca II матричный эффект должен быть мал или вообще не обнаруживаться.

Действительно, расчет по результатам термоди-

намического моделирования значений $\gamma(\text{Ca I})_{\text{м}}$ в зависимости от температуры плазмы и потенциала ионизации матричного элемента подтверждает это (рис. 3. б-г). Экспериментальный уровень значений $\gamma(\text{Ca I})_{\text{м}}$ для зоны наблюдения 11–12 мм (табл. 5; рис. 3. а) соответствует расчетному для температуры $T \approx 5000$ К (рис. 3. в). Для зоны наблюдения 16 мм экспериментальные значения $\gamma(\text{Ca I})_{\text{м}}$ (табл. 5) совпадают с расчетом, легко оцениваемым по выражению (2), при температурах 6000–6500 К (табл. 6). Таким образом, как и в случае [7], рассмотренном в разделе 3.1, количественное совпадение расчетных данных с экспериментом по величине матричного эффекта в методе ИСП-АЭС наблюдается при теоретических равновесных температурах плазмы на 500–1000 К выше, чем установленных в эксперименте. Снова, так же как и для вышеприведенного в разделе 3.1 примера, расчет матричного влияния с учетом неполного испарения аэрозоля пробы приводит к практическому совпадению зависимостей при одинаковых температурах в эксперименте и расчете.

Расчетные изменения концентрации Ca^+ очень малы (табл. 6), поэтому $\gamma(\text{Ca II})_{\text{м}}$ должна мало отличаться от единицы уже выше $T = 4500$ К (рис. 3. е-з). Это полностью совпадает с экспериментальными данными по матричному эффекту для высоты наблюдения 11–12 мм (табл. 5; рис. 3. д), и в небольшой степени не соответствует эксперименту для высоты 16 мм (табл. 5).

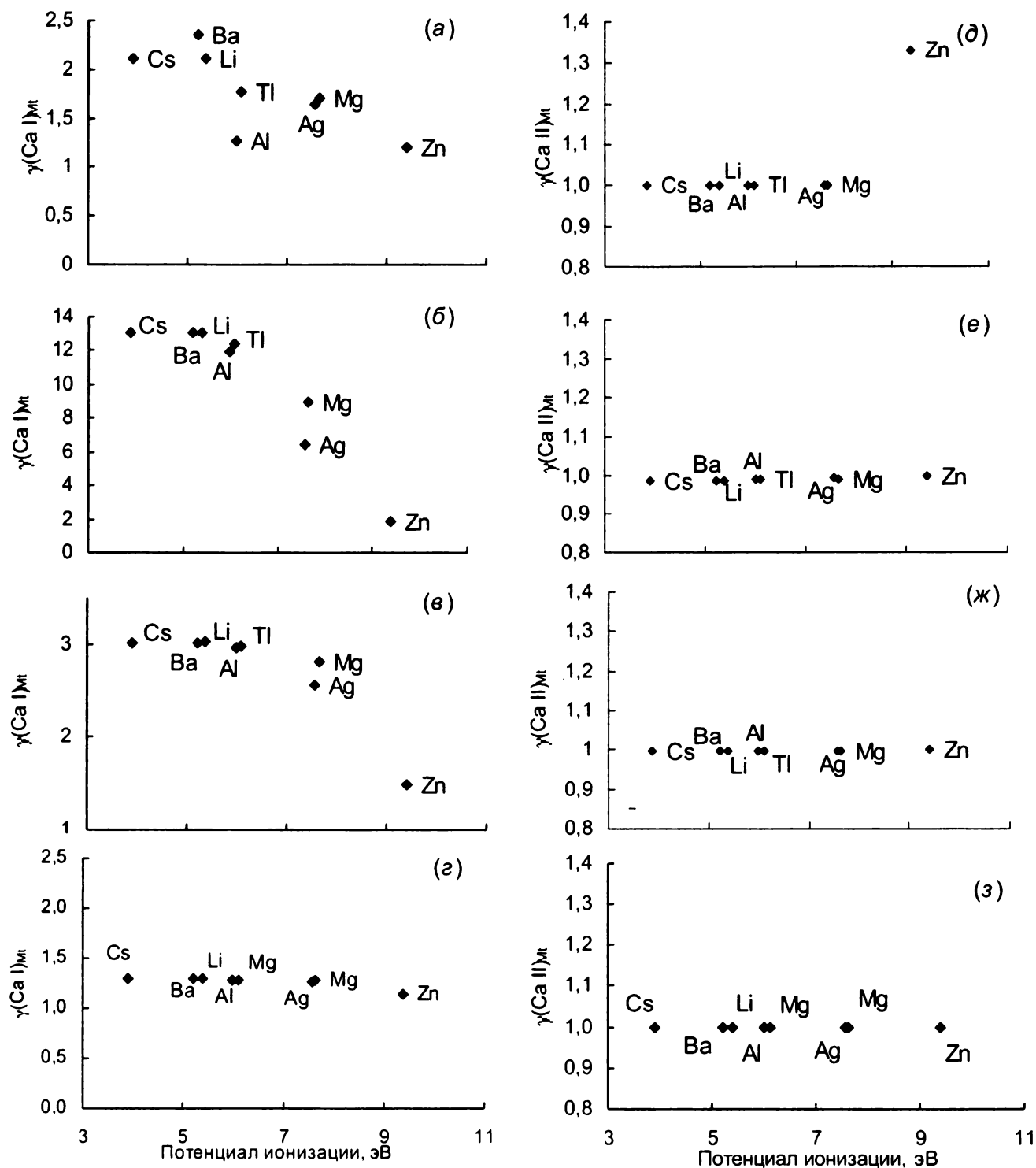


Рис.3. Изменение матричного эффекта для атомной [$\gamma(\text{Ca } I)_{\text{м}}$] и ионной [$\gamma(\text{Ca } II)_{\text{м}}$] линий кальция в зависимости от потенциала ионизации матричного элемента при его концентрации в растворе 0,01 М. Экспериментальные измерения [16] на оси разряда при высоте наблюдения: а, д - 11-12 мм; расчет при температуре, К: б, е - 4500; в, ж - 5000; г, з - 5500

Расчеты равновесного состава плазмы с учетом возможности образования конденсированного термостойкого алюмината кальция показали, что данное соединение распадается после 3000 К. Следовательно, при условии полного испарения аэрозоля анализируемого раствора ослабление атомной линии кальция за счет связы-

вания кальция не должно происходить. Однако если испарение частички аэрозоля в зоне наблюдения неполное, то есть на поверхности испаряющейся оксидной частицы температура может быть менее 3000 К (тепловая блокировка), то указанный эффект может наблюдаться.

Таким образом, количественные результаты

термодинамического моделирования матричного эффекта, наблюдаемого в ИСП по атомной и ионной линиям кальция, практически совпадают с экспериментом. В этом случае, при неизменности температуры плазмы, должно быть подобное совпадение по концентрациям атомов и ионов кальция в плазме разряда. Но такого совпадения не наблюдается (табл.5 и 6). Кроме того, обращает внимание, что расчетные индивидуальные и суммарные значения концентраций атомов и ионов кальция существенно ниже, чем экспериментальные (табл.5 и 6). Для выяснения причин расхождения проанализируем расчетные и экспериментальные данные, исходя из закона сохранения массы веществ и уравнения Саха.

Пробоподающий поток аргона (1.2 л/мин) при температуре 4400 К составляет: $1.2 \cdot 1000 \cdot (4400/300) = 1.76 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{мин}$. Здесь $(4400/300)$ – фактор температурного расширения газа. Поток атомов кальция (атомный вес 40 а.е.м.) в плазме при концентрации кальция в растворе 4 мкг/л. скорости ввода раствора 1 мл/мин и эффективности распылительной системы 1.9 % будет $(4 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 0.019) / 40 = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ моль/мин}$, т. е. $1.9 \cdot 10^{-9}$.

$6.02 \cdot 10^{23} = 11.44 \cdot 10^{14} \text{ атомов/мин}$. Тогда средняя исходная концентрация атомов кальция в пробоподающем потоке аргона при отсутствии потерь составит $11.44 \cdot 10^{14} / 1.76 \cdot 10^4 = 6.5 \cdot 10^{10} \text{ ат/см}^3$.

Следовательно, суммарная концентрация атомов и ионов кальция в осевом канале плазмы разряда при температуре 4400 К не должна превышать $6.5 \cdot 10^{10} \text{ ат/см}^3$, а при температуре 5400 К должна быть еще меньше ($5.3 \cdot 10^{10} \text{ ат/см}^3$). Это соответствует данным по концентрациям атомов и ионов, полученным по результатам термодинамического моделирования (табл.6). Расхождение с экспериментальными результатами вызвано, по-видимому, погрешностями эксперимента в измерении абсолютных концентраций атомов и ионов или в определении эффективности распылительной системы.

Эффективность ионизации элемента в плазме можно легко рассчитать по соотношению концентраций его ионов и атомов в плазме разряда $N(\text{An}^+)/N(\text{An}^0)$. Если, в нашем случае, рассмотреть соотношения $N(\text{An}^+)/N(\text{An}^0)$, то легко видно (табл.7), что экспериментальные значения [16] существенно меньше расчетных.

Таблица 7

Соотношение плотностей ионов и атомов кальция $N(\text{Ca}^+)/N(\text{Ca})$ в ИСП по данным эксперимента [16] на оси разряда при разной высоте наблюдения H и согласно расчетам при различной температуре T в отсутствие и в присутствии матричных элементов

Матрица	H , мм		T , К					
	11-12	16	4000	4500	5000	5500	6000	6500
Нет	4,9	61,7	361,7	992,8	1235,1	1053,0	865,6	716,7
Cs	2,3	43,3	8,0	74,8	410,0	816,4	814,4	704,1
Ba	1,7	40,0	8,1	75,1	409,0	811,4	811,9	703,1
Li	1,7	40,0	8,4	74,8	408,0	815,0	814,1	704,0
Al	3,2	31,3	12,8	82,1	416,4	818,4	814,9	704,2
Tl	2,6	45,0	11,1	79,1	414,3	818,0	814,8	704,2
Ag	2,8	50,0	49,9	154,2	481,5	834,5	817,8	704,9
Mg	3,3	50,0	30,1	109,9	439,0	824,7	816,1	704,5
Zn	5,1	60,0	232,2	521,1	833,3	927,0	833,3	707,8

Особенно это показательно для случая отсутствия матричного элемента. Рассчитанные, исходя из этого, значения эффективности ионизации кальция

$$\delta(\text{Ca}) = N(\text{Ca}^+)/[N(\text{Ca}^+) + N(\text{Ca}^0)]$$

по экспериментальным данным оказываются существенно меньше, чем полученные при термодинамическом моделировании (табл. 8). Наибольшее отличие проявляется для зоны наблюдения 11–12 мм, где, согласно эксперименту [16], элект-

ронная и газокинетическая температуры составляют 4500 К (табл.4).

Степень ионизации элемента можно также определить по уравнению Саха [1], зная концентрацию электронов в плазме разряда $N(e)$:

$$\frac{N(\text{Ca}^+)}{N(\text{Ca}^0)} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{2Z^+(T)}{Z^0(T)} \cdot \frac{1}{N(e)} \cdot \exp\left\{-\frac{E_i}{k \cdot T}\right\}$$

где m_e – масса электрона, а остальные составляющие уравнения описаны выше. Расчет по урав-

нению Саха для зоны наблюдения 11 – 12 мм ($T = 4500$ К, $N(e) = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ – табл. 4), показывает, что степень ионизации кальция в отсутствие матричных элементов при столь большой концентрации электронов должна быть $\delta(\text{Ca}) = 85\%$,

а для зоны наблюдения 16 мм ($T = 5400$ К, $N(e) = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) – $\delta(\text{Ca}) = 98.5\%$. Это очень близко совпадает с расчетом по измеренным в эксперименте концентрациям атомов и ионов Са (табл. 8).

Таблица 8

Эффективность ионизации атомов кальция $\delta(\text{Ca}) = N(\text{Ca}^+)/[N(\text{Ca}) + N(\text{Ca}^*)]$ в ИСП по данным эксперимента [16] на оси разряда при разной высоте наблюдения H и согласно расчета при различной температуре T в отсутствие и в присутствии матричных элементов

Матрица	H , мм		T , К					
	11-12	16	4000	4500	5000	5500	6000	6500
Нет	0,83	0,984	0,997	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Cs	0,69	0,977	0,888	0,986	0,997	0,999	0,999	0,999
Ba	0,62	0,975	0,890	0,986	0,997	0,999	0,999	0,999
Li	0,62	0,975	0,893	0,986	0,997	0,999	0,999	0,999
Al	0,76	0,968	0,927	0,987	0,997	0,999	0,999	0,999
Tl	0,72	0,978	0,917	0,987	0,997	0,999	0,999	0,999
Ag	0,74	0,980	0,980	0,993	0,998	0,999	0,999	0,999
Mg	0,76	0,980	0,967	0,991	0,998	0,999	0,999	0,999
Zn	0,80	0,983	0,995	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999

Таким образом, сравнивая экспериментальные и расчетные значения концентрации атомов и ионов для осевой зоны ИСП, можно заключить следующее. С одной стороны, в экспериментальных измерениях абсолютных концентраций атомов и ионов Са, установленных в работе [16], присутствует систематическая погрешность, исчезающая при оперировании с относительными концентрациями атомов и ионов. Наличие этой систематической погрешности позволяет выявить термодинамическое моделирование термохимических процессов в ИСП, проверку экспериментальных данных по закону сохранения массы и уравнению Саха. Следовательно, к сожалению, экспериментальные результаты [16] по измерению абсолютных концентраций атомов и ионов кальция в различных пространственно разрешенных зонах разряда (табл. 5) не могут быть использованы для проверки термодинамической модели термохимических процессов в ИСП.

С другой стороны, существенное расхождение расчетных и экспериментальных концентраций электронов на оси плазмы (рис. 4) в области температур ниже 6000 К (экспериментальные измерения выполнены вдоль факела плазмы), а также несовпадение значений $\delta(\text{Ca})$, полученных по уравнению Саха с учетом экспериментально найденных значений T и $N(e)$ и рассчитанных по экспериментальным относительным концентра-

циям $N(\text{Ca}^+)/N(\text{Ca})$, со значениями эффективности ионизации кальция по данным термодинамического моделирования может свидетельствовать о нарушении ЛТР в осевых зонах нижней части факела плазмы. Данный факт нуждается в дальнейшей проверке.

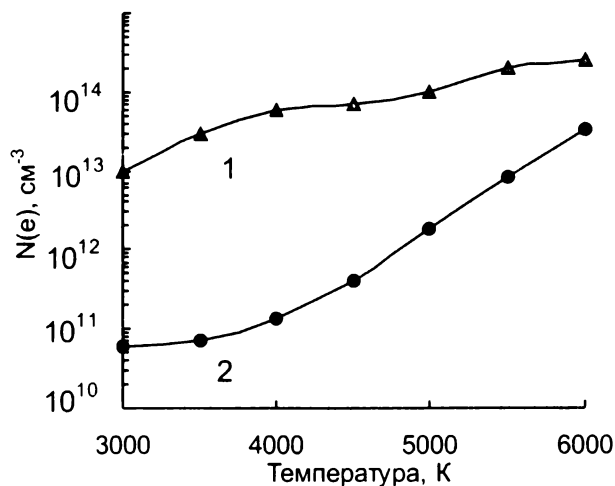


Рис. 4. Изменение концентрации электронов $N(e)$ в зависимости от температуры аналитической зоны ИСП: 1 – эксперимент [16], 2 – расчет для условия ЛТР

В работе [16] также экспериментально было изучено влияние содержания Cs и Zn в растворе на концентрации Ca^+ и Ca^0 в плазме разряда, а также интенсивности их спектральных линий. Для рассмотрения возможностей термодинами-

ческого моделирования мы также использовали эти результаты, полученные для оси факела и двух зон наблюдения: 11 – 12 мм и 16 мм. Термодинамическое моделирование выполнено для концентраций матричного элемента, соответствующих эксперименту [16].

Экспериментальные зависимости $\delta(\text{Ca I})_{\text{Mт}}$ от концентрации матричного элемента $c_{\text{Mт}}$ в растворе в зоне наблюдения 11 – 12 мм (крив. 2 на рис. 5, а и в) близки к расчетным для температуры 5000–5500 К (крив. 1 и 3). Полное совпадение результатов наблюдается для экспериментальных и теоретических значений $\delta(\text{Ca II})_{\text{Mт}}$ в этом же диапазоне температур (рис. 6, а и в). Однако экспериментальные зависимости изменения концентрации атомов $N(\text{Ca}^0)_{\text{Mт}}/N(\text{Ca}^0)_{\text{H}_2\text{O}}$ (рис. 5, б и г) и ионов $N(\text{Ca}^+)_{\text{Mт}}/N(\text{Ca}^+)_{\text{H}_2\text{O}}$ (рис. 6, б и г) в плазме разряда от концентрации матричного элемента в растворе вновь не соответствует экспериментальным и расчетным данным по матричным эффектам (см. соответствующие рис. 5, а и в; 6, а и в), так как, согласно выражению (2), при термодинамическом моделировании $N(\text{Ca}^0)_{\text{Mт}}/N(\text{Ca}^0)_{\text{H}_2\text{O}} = \delta(\text{Ca I})_{\text{Mт}}$, а $N(\text{Ca}^+)_{\text{Mт}}/N(\text{Ca}^+)_{\text{H}_2\text{O}} = \delta(\text{Ca II})_{\text{Mт}}$.

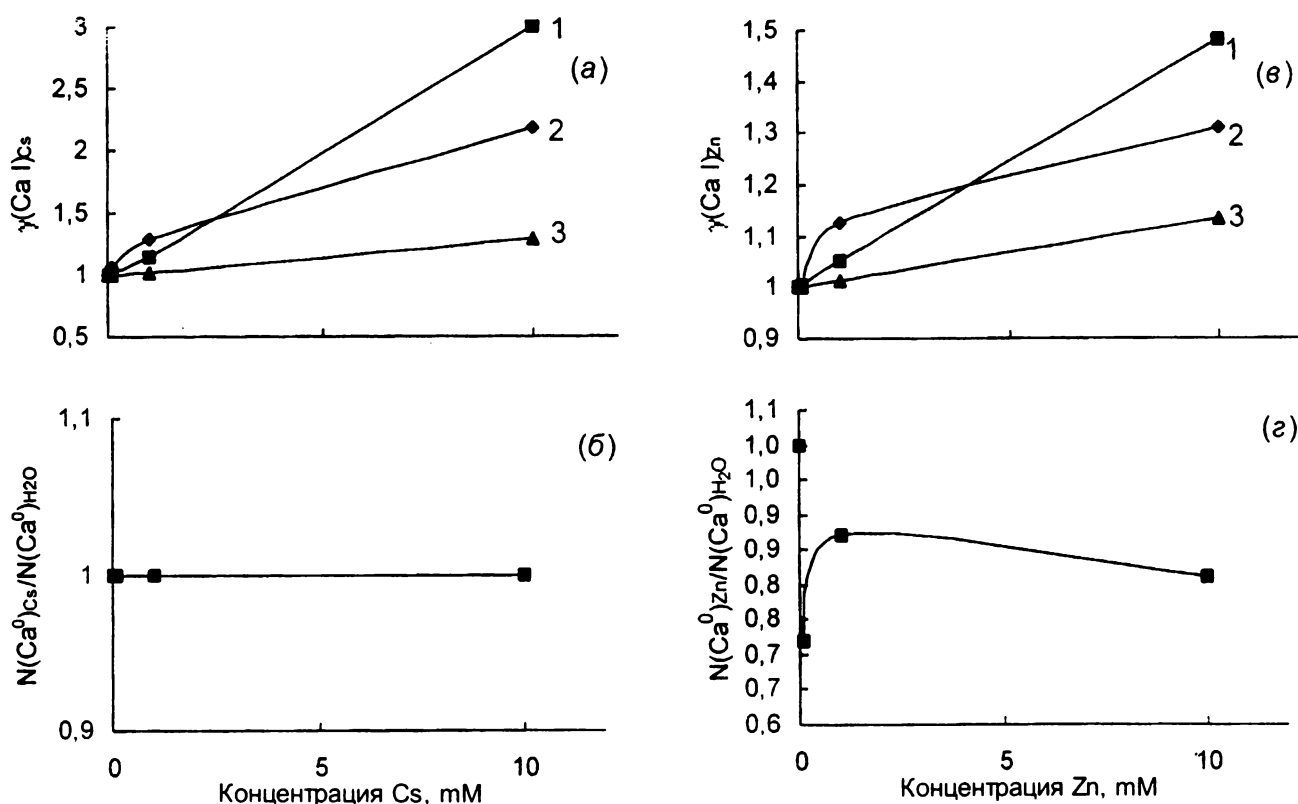
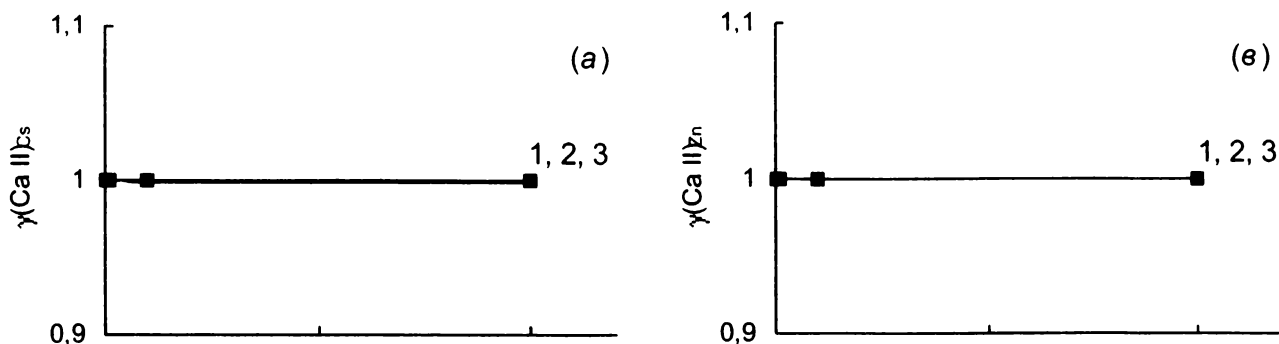


Рис.5. Влияние концентрации матричных элементов Cs и Zn в растворе на изменение концентрации атомов кальция $[N(\text{Ca}^0)_{\text{Mт}}/N(\text{Ca}^0)_{\text{H}_2\text{O}}]$ и интенсивности их спектральной линии $\gamma(\text{Ca I})_{\text{Mт}}$ в ИСП при высоте наблюдения 11-12 мм; 2 - эксперимент [16]; расчет при температуре, К: 1 - 5000, 3 - 5500



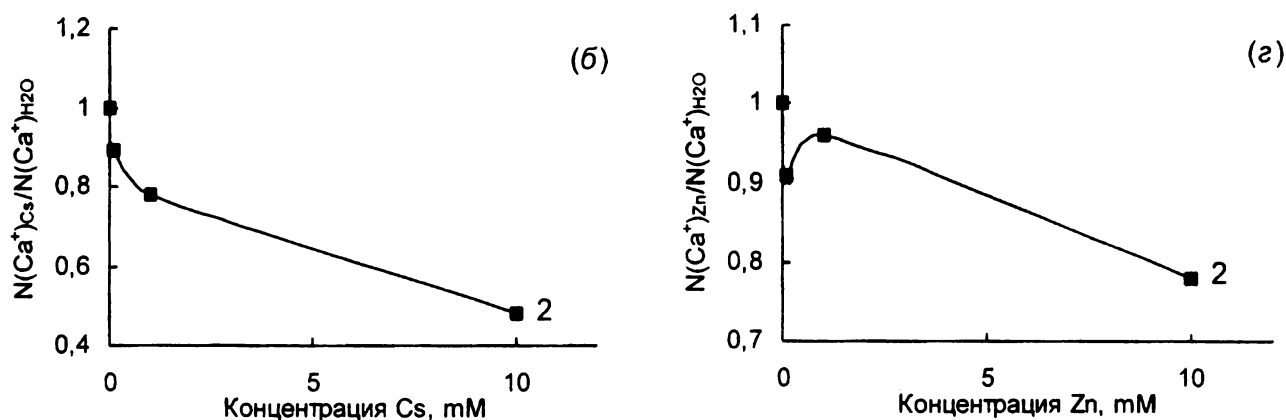


Рис.6. Влияние концентрации матричных элементов Cs и Zn в растворе на изменение концентрации ионов кальция $[N(\text{Ca}^*)_{\text{M}}/N(\text{Ca}^*)_{\text{H}_2\text{O}}]$ и интенсивности их спектральной линии $\chi(\text{Ca II})_{\text{M}}$ в ИСП при высоте наблюдения 11-12 мм; 2 - эксперимент [16]; расчет при температуре, К: 1 - 5000, 3 - 5500

Для высокотемпературной зоны наблюдения 16 мм экспериментальные зависимости $\delta(\text{Ca I})_{\text{M}}$ от концентрации матричного элемента в растворе (крив. 4 рис. 7. а и в) близки к расчетным при $T = 6500$ К. В этом случае впервые наблюдается полное совпадение эксперимента и расчета по изменению концентрации атомов Ca (рис. 7. б и г). Ход экспериментального матричного эффекта

$\delta(\text{Ca II})_{\text{Cs}}$ (крив. 4. рис. 8. а) приблизительно соответствует наблюдаемому изменению концентрации ионов кальция (рис. 8. б), но не совпадает с расчетом (крив. 1-3. рис. 8. а). Для $\delta(\text{Ca II})_{\text{Zn}}$ вновь наблюдается хорошее совпадение эксперимента и расчета (рис. 8. в) и расхождение по изменению концентрации ионов кальция (рис. 8. г).

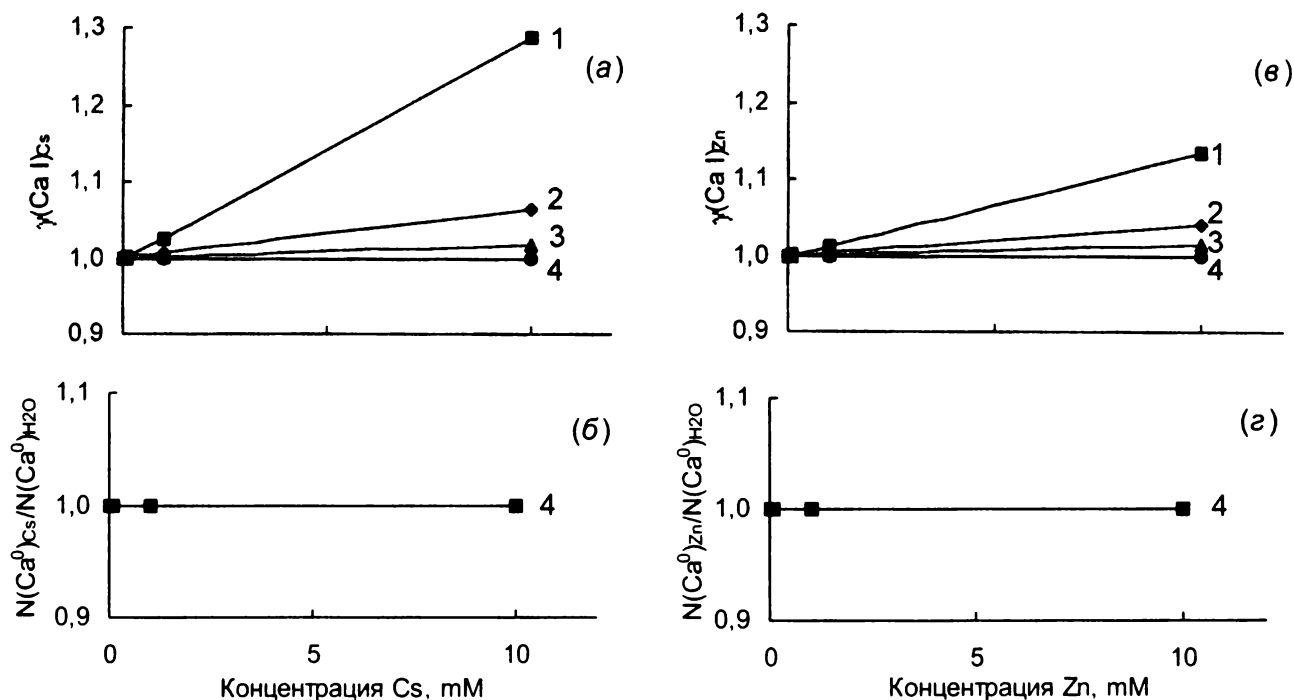


Рис.7. Влияние концентрации матричных элементов Cs и Zn в растворе на изменение концентрации атомов кальция $[N(\text{Ca}^0)_{\text{M}}/N(\text{Ca}^0)_{\text{H}_2\text{O}}]$ и интенсивности их спектральной линии $\chi(\text{Ca I})_{\text{M}}$ в ИСП при высоте наблюдения 16 мм; 4 - эксперимент [16]; расчет при температуре, К: 1 - 5500; 2 - 6000; 3 - 6500 - 3

Таким образом, результаты термодинамического моделирования очень хорошо описывают наблюдаемые экспериментально влияния матричных элементов на интенсивность линий ато-

мов и ионов Ca в плазме ИСП с радиальным разрешением и позволяют выявить существенные погрешности эксперимента по измерению абсолютной концентрации указанных частиц.

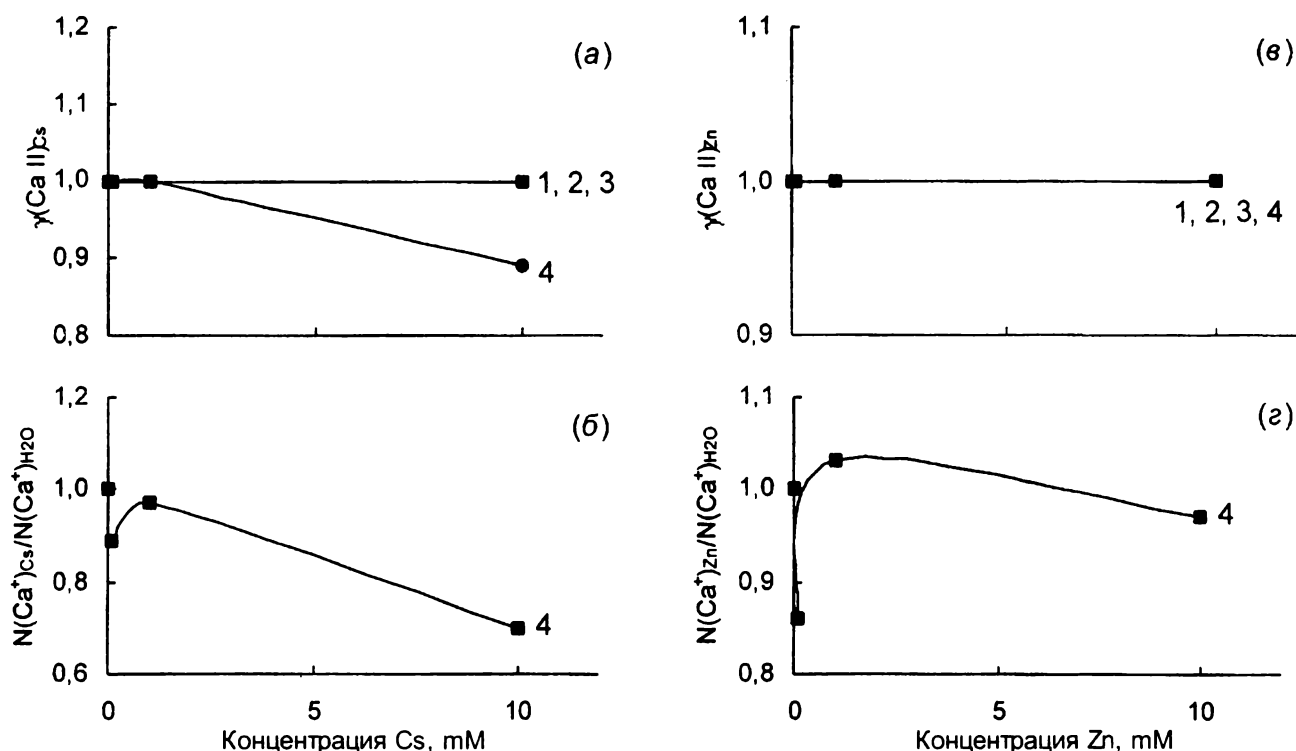


Рис.8. Влияние концентрации матричных элементов Cs и Zn в растворе на изменение концентрации ионов кальция $[N(\text{Ca}^*)]_{\text{M}}/N(\text{Ca}^*)_{\text{H}_2\text{O}}$ и интенсивности их спектральной линии $\chi(\text{Ca II})_{\text{M}}$ в ИСП при высоте наблюдения 16 мм; 4 - эксперимент [16]; расчет при температуре, К: 1 - 5500; 2 - 6000; 3 - 6500

3.3. Показатель «жесткости» плазмы

В атомной эмиссионной спектроскопии с ИСП достаточно давно введен и в настоящее время широко используется критерий «жесткости» плазмы, выражаемый отношением интенсивностей ионной и атомной линий магния [19, 29, 58, 60-63]. Этот критерий комплексно характеризует эффективность передачи энергии от высокочастотного генератора к плазме, время пребывания частиц в плазме разряда, условия атомизации элементов и возбуждения их спектральных линий, степень нагрузки плазмы аэрозолем и матричный состав образца, вводимого в плазму [19]. Критерий «жесткости» плазмы можно также использовать как практический аналитический способ оценки условий возбуждения спектральных линий в присутствии матричных элементов, то есть связать степень проявления матричного эффекта с «жесткостью» плазмы [19].

Для оценки «жесткости» плазмы обычно применяют аналитические линии Mg II 280.27 нм (реже Mg II 279.55 нм [60]) и Mg I 285.21 нм. Преимуществом пары Mg II 280.27 нм / Mg I 285.21 нм является близость энергий возбуждения ионной и атомной линий (4.42 и 4.34 эВ соответственно [4]) и высокая чувствительность линии Mg II 280.27 нм к изменению параметров плазмы [60]. Необходимо заметить, что указанным критерием наи-

более удобно пользоваться при характеристике плазмы на данной спектроскопической установке. Однако при сравнении плазменных условий для различных спектроскопических установок обязательно требуется градуирование последних по чувствительности регистрации указанных линий (на некоторых приборах они фиксируются в разных порядках отражения дифракционной решетки).

Авторами [19] описан эксперимент, в котором изучено влияние натрия и кальция на показатель «жесткости» плазмы, то есть отношение интенсивностей линий Mg II 280.270 нм и Mg I 285.213 нм, с ростом мощности аксиально наблюдаемой плазмы при использовании пневматического поперечно-поточного ультразвукового десольвататора распылителей. Согласно [19], увеличение мощности ИСП в пределах от 1.0 до 1.35-1.50 кВт приводит при использовании каждого распылителя к значительному росту отношения интенсивностей спектральных линий Mg II/Mg I, что свидетельствует о повышении «жесткости» плазмы (рис.9, а и д). «Жесткость» плазмы существенно уменьшается, когда матричные элементы натрия и калий вводятся в распыляемые растворы. При увеличении радиочастотной мощности для анализа проб в присутствии матричных элементов «жесткость» плазмы увеличивается на 20-40 % в случае попе-

речно-поточкового распылителя и на 50 % для ультразвукового распылителя. Отмечена странная особенность: в случае использования пневматического распылителя несколько большее влияние на отношение интенсивностей $Mg\ II/Mg\ I$ оказывает натрий, в то время как при использовании ультразвукового распылителя величина матричного эф-

фекта выше в присутствии кальция. Градуирование спектрометрической установки по чувствительности регистрации атомной и ионной линий магния, находящихся в различных спектральных порядках эшелле-спектрометра, авторы работы [19] не проводили, но приняли для измеренного отношения поправку согласно [61-63].

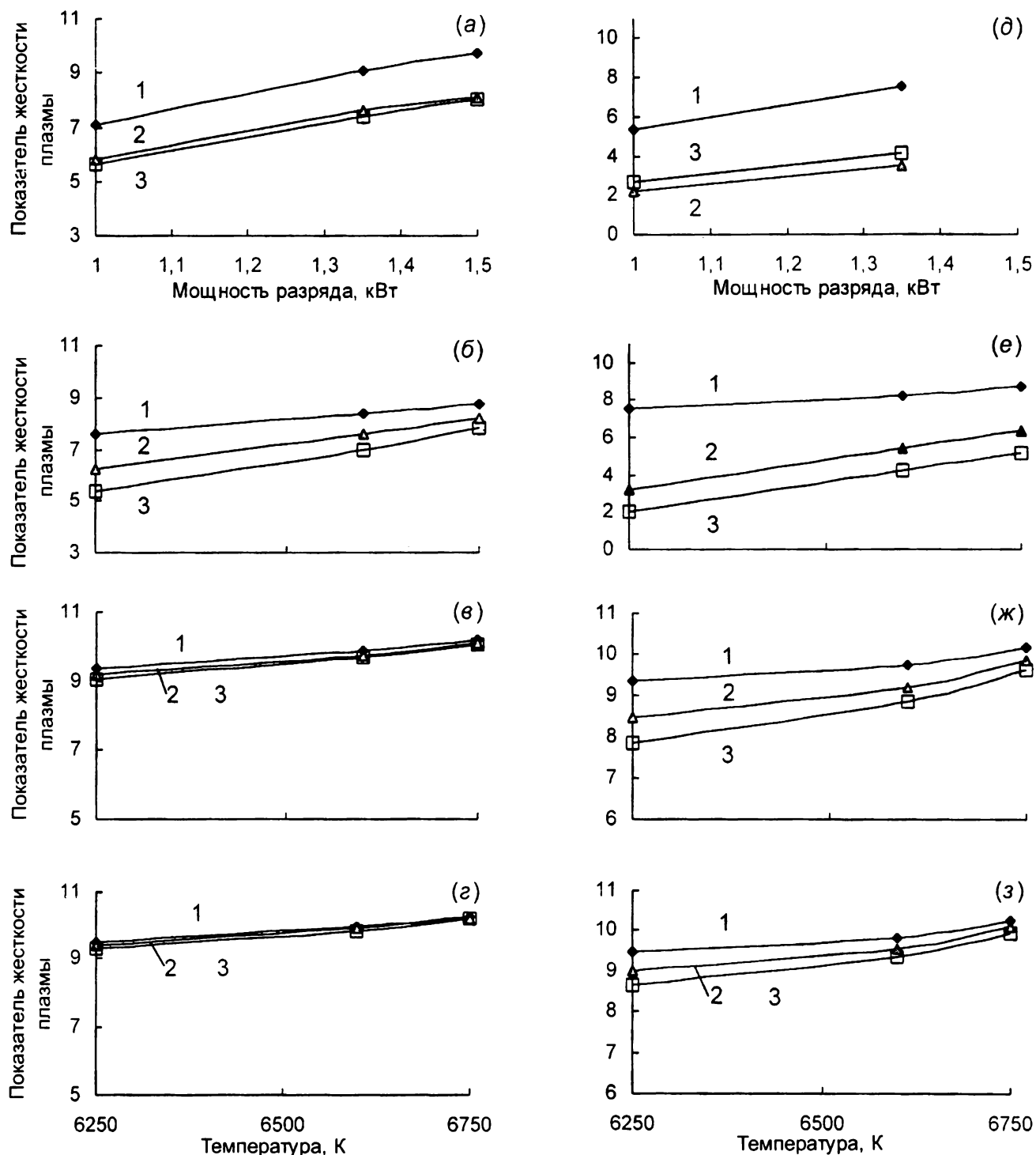


Рис.9. Экспериментальное (а, д) и расчетные (б-г, е-з) изменения показателя «жесткости» плазмы в зависимости от мощности разряда и температуры плазмы для пневматического (а-г) и ультразвукового (д-з) распыления без матричного элемента (1) и в присутствии 0,1 % Ca (2) и Na (3). Расчетная степень смешения аргоновых потоков в ИСП, %: б, е – 0; в, ж – 50; г, з – 100

Мы осуществили моделирование для состава исходной термодинамической системы, соответствующего этому эксперименту: скорость прободящего потока аргона составляла 0.6 л/мин, промежуточного потока – 0.5 л/мин, охлаждающего потока – 15 л/мин; скорость подачи анализируемого раствора – 1.5 мл/мин. Эффективность ввода аэрозоля при пневматическом распылении принята 2 %; в случае использования ультразвукового распылителя – 10 %, эффективность десольватации аэрозоля – 80 %. Концентрация магния в анализируемом растворе составляла, как и в эксперименте, 5 мг/л, матричных элементов Са и Na – по 0.1 %, HCl – 5 %.

Расчеты выполнены в диапазоне температур

5000–9000 К с шагом 500 К. Рассматривали три варианта смешения газовых потоков: 0 % (прободящий поток аргона не смешивается с промежуточным и охлаждающим потоками), 50 % (частичное смешение потоков: $(0.6 + 0.5 + 15)/2 = 8.05$ л/мин) и 100 % (полное смешение потоков: $0.6 + 0.5 + 15 = 16.1$ л/мин). Полученные различные расчетные варианты зависимости отношения интенсивностей спектральных линий Mg II 280.270 нм и Mg I 285.213 нм от температуры плазмы для водных растворов, вводимых с помощью пневматического и ультразвукового распылителя и содержащих или не содержащих матричные элементы, приведены на рис. 10.

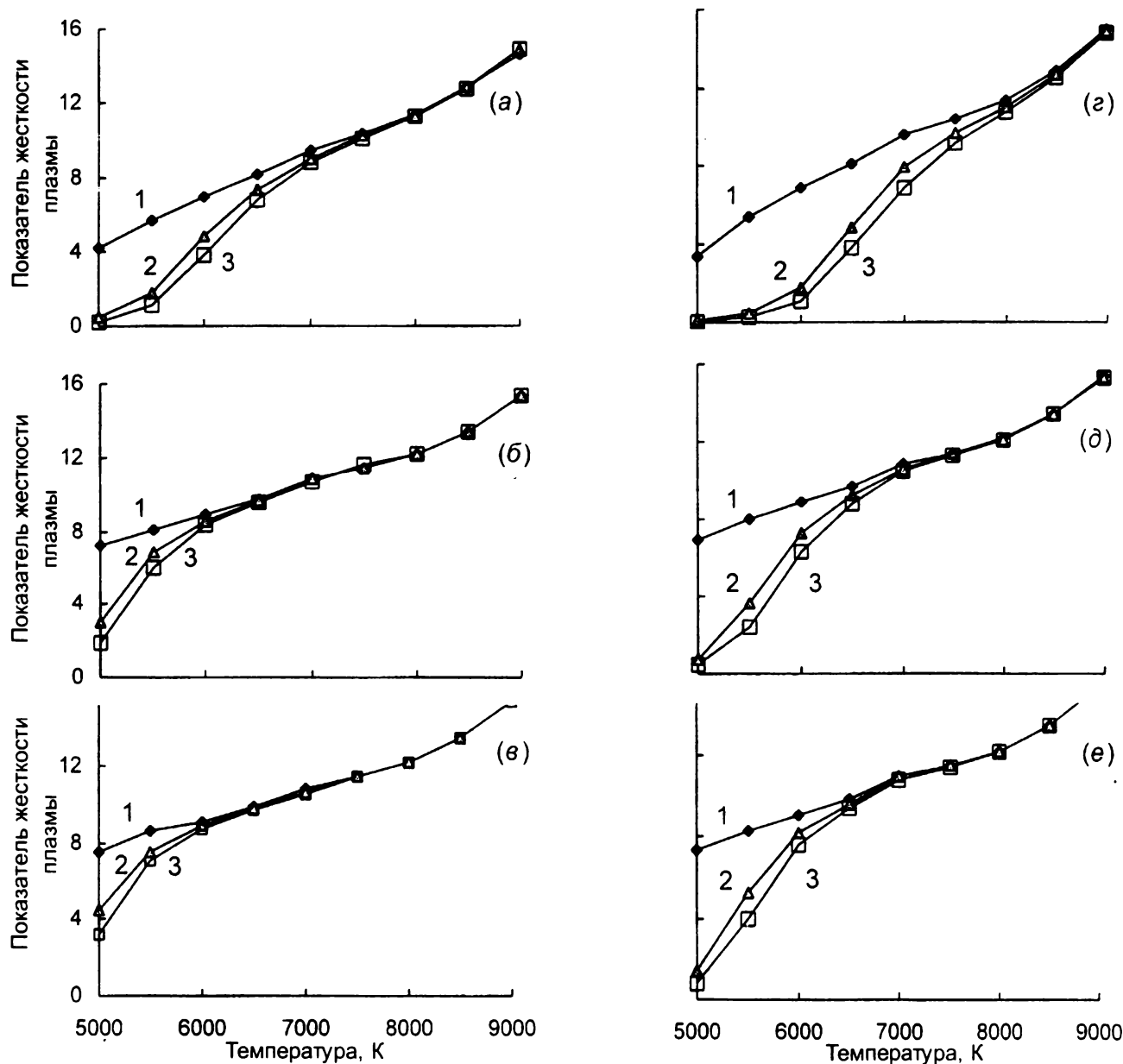


Рис.10. Расчетное изменение показателя «жесткости» плазмы в зависимости от температуры для пневматического (а-в) и ультразвукового (г-е) распыления без матричного элемента (1) и в присутствии 0.1% Са (2) и Na (3). Степень смешения аргоновых потоков, %: а, г – 0; б, д – 50; в, е – 100

Увеличение расчетной температуры во всех рассмотренных случаях приводит к росту показателя «жесткости» плазмы (рис. 10). Введение таких матричных элементов, как натрий и кальций, существенно снижает «жесткость» плазмы в области температур 6000–9000 К. Натрий, имеющий потенциал ионизации ниже, чем кальций, должен обуславливать большее уменьшение отношения интенсивностей спектральных линий $Mg II/Mg I$. Это подтверждает, что матричные влияния проявляются в первую очередь за счет процессов ионизации в плазме разряда, и соответствует ранее полученным результатам о большем влиянии легкоионизируемых элементов при прочих равных условиях (табл. 1). Значение показателя «жесткости» плазмы при введении матричных элементов меньше всего должен отличаться от значения подобного критерия без введения матричных элементов при высоких температурах (выше 6500–7000 К), так как в этом случае минимальны изменения концентрации электронов в плазме разряда (рис. 2). Это показывает, что именно при высоких температурах плазма становится более «жесткой» и, следовательно, можно ожидать меньших матричных эффектов. Полученные теоретические результаты полностью подтверждают выводы экспериментальной работы [19], за исключением более сильного влияния кальция, чем натрия, в случае применения ультразвукового распылителя. Возможно, что в статье [19] не указаны какие-либо дополнительные экспериментальные условия применения ультразвукового распылителя.

При уменьшении молярного соотношения H_2O/Ar (в расчетах это соответствует увеличению степени смешения газовых потоков) должно происходить увеличение показателя «жесткости» плазмы и, следовательно, снижение матричных влияний. Экспериментальные результаты работы [64] подтверждают это.

Некоторое уменьшение «жесткости» плазмы, наблюдаемое экспериментально для растворов, не содержащих матричных элементов, при переходе от пневматического к ультразвуковому распылителю (рис. 9, а и д) объясняется увеличением относительного содержания паров воды, дающих в термодинамической системе, как уже указано выше, частицы с меньшим потенциалом ионизации, чем аргон. В случае растворов с матричными элементами, за счет большей эффективности генерации аэрозоля ультразвуковым распылителем и, соответственно, введения большего количества легкоионизируемого элемента в плазму разряда, происходит подавление иони-

зации магния и, следовательно, уменьшение интенсивности линии $Mg II$ и увеличение интенсивности $Mg I$, что приводит к уменьшению показателя «жесткости» плазмы (рис. 9, а и д).

Для более точного сопоставления экспериментальных и расчетных результатов из теоретических зависимостей рис. 10 был выбран участок температур, в котором экспериментальные зависимости показателя «жесткости» от мощности разряда наиболее близки к расчетным зависимостям этого показателя от температуры ИСП (соответственно рис. 9, б–г и 9, е–з) (в работе [19] измерение температуры не проводилось).

Сравнивая экспериментальные [19] и наши расчетные результаты по значениям показателя «жесткости» плазмы и по наклону его зависимости от мощности разряда и от температуры (рис. 9), можно заключить следующее. Наибольшее совпадение экспериментальных и расчетных данных наблюдается в случае варианта со степенью смешения потоков аргона 0 % при изменении температуры от 6250 до 6750 К как для пневматического, так и для ультразвукового распылителя. Для вариантов с большей степенью смешения потоков газа прогнозируются значения показателя «жесткости» плазмы несколько выше экспериментальных, а степень матричных влияний на показатель «жесткости» незначительна по сравнению с приведенными экспериментальными данными.

4. Заключение

В работе обоснована и предложена равновесная термодинамическая модель процессов в плазме индуктивно связанного разряда, позволяющая применять ее для метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Правомочность модели проверена количественно по экспериментальным данным матричных влияний с радиальным и аксиальным обзором плазмы.

Согласно результатам моделирования влияние матричных элементов на интенсивность аналитических линий в методе ИСП АЭС проявляется преимущественно за счет смещения равновесия ионизации в плазме разряда. Поэтому каждый элемент Периодической системы может обнаружить подобные влияния. Матричные ионизационные влияния максимальны при низких температурах наблюдаемой зоны плазмы (4500–5500 К). При температурах выше 6000 – 6500 К влияние матричных элементов практически исчезает. Матричные влияния, обусловленные образованием термоустойчивых соединений между аналитом и матричным элементом, свя-

заны с неполным испарением аэрозоля пробы.

Наиболее отчетливо матричные помехи должны наблюдаться для атомных линий аналитов, обладающих самыми низкими первыми потенциалами ионизации атомов, и для ионных линий аналитов, обладающих низкими значениями второго потенциала ионизации атомов (барий, стронций, кальций и редкоземельные элементы). Степень изменения интенсивности спектральных линий возрастает со снижением потенциала ионизации матричного элемента, изменяющего концентрацию электронов в плазме разряда, и увеличением эффективности его введения в плазму разряда (повышение концентрации в растворе, использование ультразвукового распылителя).

Степень матричных помех снижается с возрастанием «жесткости» плазмы, определяемой мощностью разряда, скоростью подачи пробоподводящего потока аргона, эффективностью введе-

ния аэрозоля раствора. Матричные помехи возрастает при увеличении молярного соотношения H_2O/Ag в плазме разряда.

Результаты термодинамического моделирования матричных влияний в плазме индуктивно связанного разряда удовлетворительно совпадают с многочисленными экспериментальными данными, позволяют изучать параметры, влияющие на степень матричных помех.

Необходима дальнейшая проверка возможностей предложенной модели по надежным экспериментальным данным матричных влияний в случае аксиального и радиального наблюдения плазмы, изменения интенсивностей спектральных линий различных аналитов при разных операционных условиях, подбора элементов и спектральных линий внутреннего стандарта, пределам обнаружения элементов в методе ИСП-АЭС, выполнения условий локального термодинамического равновесия в плазме разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х.И.Зильберштейна. С.-Пб.: Химия, 1994. 336 с.
2. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988. 288 с.
3. Thompson M., Walsh J.N. Handbook of inductively coupled plasma spectrometry. 2 nd ed. Glasgow: Blackie and Son Ltd., 1989. 269 p.
4. Таблицы спектральных линий/ А.Н.Зайдель, В.К.Прокофьев, С.М.Райский и др. М.: Наука, 1969. 784 с.
5. Inductively coupled plasma – optical emission analytical spectrometry. A study of some interelement effects / G.F.Larson, V.A.Fassel, R.H.Scott et al. // Analytical chemistry. 1975. V.47, № 2. P. 238-243.
6. Брицке М.Э., Сукач Ю.С., Филимонов Л.Н. Индукционный ВЧ разряд и его применение в эмиссионном спектральном анализе // Ж. прикладной спектроскопии. 1976. Т.25, № 1. С. 5-11.
7. Boumans P.W.J.M., De Boer F.J. An experimental study of a 1-kW, 50-MHz RF inductively coupled plasma with pneumatic nebuliser, and a discussion of experimental evidence for a non-thermal mechanism // Spectrochimica acta. Part B. 1977. V.32, № 9/10. P. 365-395.
8. Ediger R.D., Wilson D.L. The performance of an inductively coupled plasma on the model 5000 atomic absorption spectrophotometer // Atomic absorption newsletter. 1979. V.18, № 2. P. 41-45.
9. Broekaert J.A., Leis F., Laqua H. Some aspects of matrix effects caused by sodiumtetraborate in the analysis of rare earth minerals with the aid of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy // Spectrochimica acta. Part B. 1979. V.34, № 4. P.167-175.
10. Замараев В.П., Гулько Н.И. Помехи вызываемые сопутствующими компонентами при эмиссионном спектральном анализе с индуктивно-связанной плазмой//Ж аналитической химии. 1982. Т.7. №4. С.598-605.
11. Maessen F.J.M.J., Balke J., De Boer M.I.L. Preservation of accuracy and precision in the analytical practice of low power ICP-AES // Spectrochimica acta. Part B. 1982. V.37, № 6. P.517-526.
12. Olivares J.A., Houk R.S. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma – mass spectrometry // Analytical chemistry. 1986. V.58, №1. P.20-25.
13. Некоторые физико-химические процессы, влияющие на результаты спектрального анализа с возбуждением спектра в индуктивно связанной плазме / В.М.Балуда, Л.Н.Филимонов, В.Г.Мискарянц и др. // Высокочастотный индуктивно связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе. Л.: Наука, 1987. С.75-93.
14. Matrix effects due to metallic elements in inductively coupled plasma emission spectrometry / S.Dahai, Z.Zhanxia, Q.Haowen et al. // Spectrochimica acta. Part B. 1988. V.43, № 4-5. P.391-403.
15. Olesik J.W., Williamsen E.J. Easily and noneasily ionisable element matrix effects in inductively coupled plasma spectrometry // Applied spectroscopy. 1989. V.43, № 7. P.1223-1232.
16. Sesi N.N., Hieftje G.M. Studies into interelement matrix effect in inductively coupled plasma spectrometry//Spectrochimica Acta. Part B. 1996. V.51, №13. P.1601-1628.
17. Paama L., Peramäki P. Matrix effects due to calcium

- in argon plasma: analysis of calcitic mortars by ICP-AES // *Atomic spectroscopy*. 1997. V.18, № 4. P.199-121.
18. Dubuisson C., Poussel E., Mermet J.M. Comparison of ionic line-based internal standardization with axially and radially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry to compensate for sodium effects on accuracy // *J. of analytical atomic spectroscopy*. 1998. V.13. P.1265-1269.
19. Ca and Na interference effects in an axially viewed ICP using low and high aerosol loadings / I.B. Bernner, M.Zischka, B. Maichin et al. // *J. of analytical atomic spectroscopy*. 1998. V.13. P. 1257-1267.
20. Masson P. Matrix effects during trace element analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and pneumatic nebulizer // *Spectrochimica acta. Part B*. 1999. V.54, № P. 603-612.
21. Inductively coupled plasma – optical emission analytical spectrometry. A study of same interelement effects / G.F. Larson, V.A. Fassel, R.H. Scott et al. // *Analytical chemistry*. 1975. V. 47, N. 2. P. 238-243.
22. Kovačić N., Budić B., Hudnik V. Matrix effects from magnesium and lithium in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. of analytical atomic spectroscopy*. 1989. V.4, № 1. P. 33-37.
23. Effects of matrix on spatial profiles of emission from an inductively coupled plasma / H. Kawaguchi, T. Ito, K.Ota et al. // *Spectrochimica acta. Part B*. 1980. V.35, №4. P.199-206.
24. Kitagawa K., Horlic G. Deviation of the level population of iron atoms and ions from the boltzmann distribution in an inductively coupled plasma. Part 2. Effect of an easily ionizable element // *J. of analytical atomic spectroscopy*. 1992. V.7, № 8. P. 1221-1229.
25. Jinfu Y., Xianjin Z., Matrix interferences from elements with different ionization potentials in ICP-AES // *ICP Information Newsletter*. 1991. V.16, № 9. P. 501.
26. Abdallah M.M., Mermet J.M., Trassy C. Etud spectrometrique d'un plasma induit par haut fréquence. II Differents types d'effets interéléments observés // *Analitica chimica acta*. 1976. V.87, №2. P.329-339.
27. Pomares M.S., Kariakin A.V. Efecto matriz del sodio y el potasio en la determinacio de microelementos par analisis espectral de emision con una fuente de plasma acoplado par induccion // *Quimind.'90: 1 Simp.int. corros. prof. trop. VI Semin. Centro invest. quim. II Jornada int. refin. petro leo y lubricantes, La Jornada int. plaguicidas, I Jornada int. ind. papel, La Habana, 9-12 mayo, 1990: Resumenes.* – La Habana. 1990. P.190.
28. Pomares M.S., Kariakin A.V. Efecto matriz del calcio y el magnesid en la determinacio de microelementos par analisis espectral de emision con una fuente de plasma acoplado par induccion // *Ibid.* P.193.
29. Brenner I.B., Zander A.T. Axially and radially viewed inductively coupled plasma – a critical review // *Spectrochimica acta. Part B*. 2000. V.55. P.1195-1240.
30. Пупышев А.А., Луцак А.К. Термодинамическое моделирование ионизационных влияний в плазме индуктивно связанного разряда // *Ж. аналитической химии*. 1998. Т.53, №11. С.1141-1153.
31. Герасимов Т.И., Карташева М.А., Петров С.Я. Физические параметры и спектроскопические характеристики индуктивно-связанной плазмы // *Высокочастотный индуктивно-связанный разряд в эмиссионном спектральном анализе*. Л.: Наука, 1987. С.12-41.
32. Петров С.Я. Элементарные процессы и механизмы возбуждения пробы в индукционной плазме // *Физические аспекты атомного эмиссионного спектрального анализа*. Вильнюс: Изд. ИФ АН ЛитССР, 1988. С. 34-47.
33. Белазарас А., Нашленас Э. Физические процессы поступления вещества из твердого состояния в газоразрядную плазму // *Там же*. С. 48-68.
34. Goldfarb V.M., Goldfarb H.V. ICP-AES analysis of gases in energy technology and influence of molecular additives on argon ICP // *Spectrochimica acta. Part B*. 1985. V.40, № 1/2. P.177-194.
35. Paik S.H., Pfender F. Modelling of an inductively coupled plasma a reduced pressures // *ICP information Newsletter*. 1993. V.18, № 9. P. 584.
36. On the charge transfer in an inductively coupled argon plasma / J.A.M. Van der Mullen, I.J.M.M. Raaijmakers, A.C.A.P. Van Lammeren et al. // *Spectrochimica acta. Part B*. 1987. V.42, № 9. P.1039-1051.
37. Cai M., Montaser A., Mostaghimi J. Two-temperature model for the simulation of atmospheric-pressure helium ICP//*Applied spectroscopy*. 1995. V.49, №10. P.1390-1402.
38. Сукач Ю.С. О свойствах излучения индукционного высокочастотного (ИВЧ) разряда // *Высокочастотный индуктивно-связанный разряд в эмиссионном спектральном анализе*. Л.: Наука, 1987. С. 41-45.
39. Computer modeling of the emission patterns for a spectrochemical ICP / J.Mostaghimi, P.Prouls, M.I.Boulos et al. // *Spectrochimica acta. Part B*. 1985. V.40, № 1/2. P.153-167.
40. A theoretical study and experimental investigation of non-LTE phenomena in an inductively-coupled argon plasma – I. Characterization of the discharge / I.J.M.M.Raaijmakers, P.W.J.M. Boumans, B. Van der Sude et al. // *Spectrochimica acta. Part B*. 1983. V.38, № 5/6. P.697-706.
41. Non equilibrium characterization and spectroscopic analysis of an inductively coupled argon plasma / J.A.M.Van der Mullen, S.Novak, A.C.A.P. Van Lammeren et al. // *Spectrochimica acta. Part B*. 1988. V.43, № 4/5. P. 317-324.
42. Novak S., Van der Mullen J.A.M., Schram D.C. Electron density and temperature determination in an ICP using a

- nonequilibrium concept // *Spectrochimica acta*. Part B. 1988. V.43, № 9/11. P. 1235-1245.
43. Spectroscopic determination of electron density and temperature profiles in an inductively-coupled argon plasma / S. Novak, J. A. M. Van der Mullen, B. Van der Sijde et al. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 1989. V.41, № 3. P.177-186.
44. Пупышев А.А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров. Дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: УГТУ, 1994. 551 с.
45. Gray A.L. Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as ion source: the influence on ultratrace analysis of background and matrix response // *Spectrochimica acta*. Part B. 1986. V.41, № 1/2. P. 151-167.
46. Houk R.S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas // *Analytical chemistry*. 1986. V.58, № 1. P. 97A-104A.
47. Hieftji G.M., Rayson G.D., Olesik J.W. A steady-state approach to excitation mechanisms in the ICP // *Spectrochimica acta*. Part B. 1985. V.40, № 1/2. P.167-176.
48. Glavin G.G. Estimation of atomization efficiency in HCL-ICP-AES // *ICP Information Newsletter*. 1992. V.17, №12. P.807.
49. Заякина С.Б. Характеристики высокочастотного емкостного разряда как источника спектров при атомном эмиссионном анализе растворов: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1986. 260 с.
50. Ватолин Н.А., Моисеев Г.Н., Трусев Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
51. Пупышев А.А., Луцак А.К., Музгин В.Н. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в индуктивно связанной плазме // *Ж. аналитической химии*. 1998. Т.53, № 7. С.713-724.
52. Pupyshv A.A., Muzgin V.N., Lutsak A.K. Thermochemical processes and ion transport in inductively coupled plasma mass spectrometry: theoretical description and experimental confirmation // *J. of analytical atomic spectrometry*. 1999. V.14, № 9. P.1485-1492.
53. Pupyshv A.A. Investigation of thermochemical processes in He ICP // 2000 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Fort Lauderdale, Florida, January 10-15, 2000). Abstracts. 2000, P.296-297.
54. Пупышев А.А., Семенова Е.В. Образование двухзарядных атомных ионов в плазме индуктивно-связанного разряда // *Аналитика и контроль*. 2000. Т.4, № 2. С. 120-140.
55. Tamaki S., Kuroda T. The electronic partition functions of atoms and ions between 7000 and 12000 K // *Spectrochimica acta*. Part B. 1987. V.42, № 10. P.1105-1111.
56. De Galan L., Smith R., Winefordner J.D. The electronic partition functions of atoms and ions between 1500 and 7000 K // *Spectrochimica acta*. Part B. 1968. V.23. P.521-525.
57. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В.Гурвич, Г.В.Карачевцев, В.Н.Кондратьев и др. М.: Наука, 1974. 351 с.
58. Boumans P.W.J.M. Theory of spectrochemical Excitation. London: Adam Hilger, 1966. 348 p.
59. Atomic Spectra Databases. Version 2.0. National Institute of Standards and Technology (NIST), USA. 1999.
60. Mermet J.M. Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics // *Analitica chimica acta*. 1991. V.250. P.85-94.
61. Ivaldi J.C., Tyson J.F. Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry // *Spectrochimica acta*. Part B. 1995. V.50, № 10. P.1207-1226.
62. Olesik J.W., Kinzer J.A., Harkleroad B. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry using nebulizers with widely different sample consumption rates // *Analytical chemistry*. 1994. V.66, № 13. P.2022-2030.
63. Acid effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with different nebulizers operated at very low sample consumption rates / J.L. Todoli, J.M. Mermet, A. Canals et al. // *J. analytical atomic spectrometry*. 1998. V.13, № 1. P. 55-62.
64. Olesik J.W., Den S.-J. Effect of central gas flow rate and water on an argon inductively coupled plasma: spatially resolved emission, ion-atom intensity ratio and electron number densities // *Spectrochimica acta*. Part B. 1990. V.45, № 7. P.731-752.

* * * * *